This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

UC-NRLF
$B 27 118

Organ. Chem

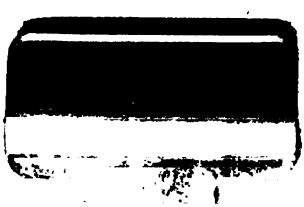
REESE LIBRARY

OF THE

UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Received Oct., 1891

Accessions No. 45004 *Shelf No.*



DAS

ANTHRACEN

UND

SEINE DERIVATE.

DAS

ANTHRACEN

UND

SEINE DERIVATE.

FÜR

TECHNIK UND WISSENSCHAFT

BEARBEITET

VON

G. AUERBACH.

ZWEITE VERMEHRTE AUFLAGE.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1880.

TF 915
H8

Alle Rechte vorbehalten.
45004

VORWORT.

Als vor sieben Jahren die erste Auflage dieses Buches erschien, sollte der Zweck desselben sein, alle bekannten Arbeiten über das Anthracen und dessen Derivate in einen Rahmen zusammenzufassen, um das Studium dieses so interessanten Kohlenwasserstoffes zu erleichtern und gleichzeitig zu neuen Forschungen anzuregen. Die gute Aufnahme, welche das Werk damals erfuhr, zeigte mir, dass dasselbe als nützlich und brauchbar erkannt worden war, und war ich deshalb bemüht, durch Sammeln und Ordnen der fernerhin erscheinenden Arbeiten das begonnene Werk zu vervollständigen.

Die vorliegende zweite Auflage, zu deren Veröffentlichung ich besonders auch durch die Aufforderung mehrerer befreundeter Chemiker veranlasst wurde, zeigt den enormen Fortschritt, welcher in der Kenntniss des Anthracens gemacht worden ist. Viele neue, wichtige Verbindungen sind entdeckt worden, andere Derivate, deren Natur nur unvollkommen bekannt war, sind von Neuem untersucht und ihre Constitution festgestellt worden, einige wenige endlich wurden, als nicht existirend, gestrichen. Die Eintheilung dieser zweiten Auflage ist im Allgemeinen dieselbe wie die der ersten, nur sind die Gruppen, sowie die die Gruppen bildenden Verbindungen, sachgemässer geordnet. Dem Autorenregister ist, als praktisch erwiesen, besondere Sorgfalt gewidmet und dasselbe möglichst vollständig zu machen versucht worden. Als Neuerung sind den einzelnen Verbindungen, soweit deren Zusammensetzung genau bekannt

ist, die Moleculargewichtszahlen beigegeben, wodurch unnöthiges und zeitraubendes Rechnen erspart wird.

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass mir von einzelnen Seiten, namentlich von Amerika aus, der Vorwurf gemacht wurde, der Inhalt des Buches entspräche nicht dem auf dem Titel gegebenen Versprechen, ein Buch für die Technik zu sein. Diejenigen, welche das Buch kauften und glaubten, darin Recepte und genaue Angaben der Manipulationen und Processe zur künstlichen Darstellung des Alizarins zu finden, mögen allerdings enttäuscht gewesen sein; allein ein in der Praxis beschäftigter Chemiker darf einmal seine gemachten technischen Erfahrungen nicht der Oeffentlichkeit preisgeben, und dann würde auch dieses Preisgeben wenig Vortheil haben, da doch keine zwei Fabriken nach derselben Schablone arbeiten. Eine Zusammenstellung aller theoretischen Arbeiten ist aber auch für den intelligenten Praktiker von Vortheil; er lernt dadurch die Wege kennen, auf denen er seine Fabrikation heben und vervollkommnen kann, denn ohne theoretische Kenntnisse ist heutzutage der Betrieb einer chemischen Fabrikation und namentlich einer so complicirten wie die des künstlichen Alizarins nicht mehr möglich. Es kann zwar sein, dass ein rein empirischer Fabrikant eine Zeit lang mustergiltiges Product liefert, allein nach kurzer Zeit muss ein Stillstand eintreten, welcher später in Rückschritt und Ruin übergeht.

Da nicht jedem Chemiker der Praxis alle die verschiedenen Zeitschriften, in denen Abhandlungen über Anthracen etc. erscheinen, zur Verfügung stehen, glaube ich, wird auch ihnen die vorliegende Zusammenstellung aller Arbeiten über das Anthracen willkommen sein nnd ihnen hierdurch das Nachschlagen im Original theils erspart, theils erleichtert werden.

Ich werde deshalb auch in Zukunft die Bezeichnung „für Technik und Wissenschaft zusammengestellt“ beibehalten.

Elberfeld, im Mai 1880.

C. Gustav Auerbach.

INHALTSVERZEICHNISS.

	Seite
Das Anthracen und seine Derivate	1
Geschichtliches	2
Constitution des Anthracens	3
Synthesen des Anthracens	5
Zincke's Anthracensynthese	6
Synthesen des Anthracens	8
Fabrikmässige Gewinnung des Anthracens	9
Gewinnung und Reinigung des Anthracens	10
Darstellung des reinen Anthracens	12
Werthbestimmung des Anthracens	13
Vergleichende Zusammenstellung der Anthracenanalysen	14
Luck's Analyse	16
Eigenschaften des Anthracens	19
Anthracenhydrüre	20
Bereitung des Anthracendihydrürs mit HJ	21
Anthracendihydrür	22
Anthracendi- und hexahydrür	24
Bromderivate des Anthracens	25
Anthracenmonobromid	26
Dibromanthracen	27
Isodibromanthracen	28
Tribromanthracen	29
Tetrabromanthracen	30
Hexabromanthracen	31
Heptabromanthracen	32
Monochloranthracen	33
Dichloranthracen	34
Dichloranthracendichlorid	35
Dichloranthracentetrachlorid	36
Tetrachloranthracen	37
Hexachloranthracen	38
Dichloranthracensulfosäuren	39
Anthracenmonosulfosäuren	40
Anthracendisulfosäuren	41
Anthracendisulfosaure Salze	42

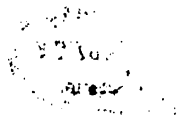
Seite

Anthrole . . . 43
β-Anthrol . . . 44
Chrysazol . . . 45
Diacetylchrysazol . . . 46
Anthracencarbonsäure . . . 47
Eigenschaften der Anthracencarbonsäure . . . 50
Methylanthracen . . . 51
Methanthrol . . . 53
Dimethylanthracen . . . 54
Dibromdimethylanthracen . . . 57
Anthrachinon . . . 58
Constitution und Synthesen des Anthrachinons . . . 59
Synthesen des Anthrachinons . . . 60
Darstellung des Anthrachinons . . . 62
Fabrikmässige Gewinnung des Anthrachinons . . . 64
Darstellung und Eigenschaften des Anthrachinons . . . 65
Verwandlungen des Anthrachinons . . . 66
Oxydation des Anthrachinons . . . 67
Oxydation und Reduction des Anthrachinons . . . 68
Anthrahydrochinon — Dibromanthrachinon . . . 69
Tetrabromanthrachinon . . . 71
Pentabromanthrachinon . . . 72
Dichloranthrachinon . . . 73
Trichloranthrachinon . . . 74
Mononitroanthrachinon . . . 75
Dinitroanthrachinon . . . 76
Eigenschaften und Umsetzungen des Dinitroanthrachinons . . . 77
Diimidodihydroxylanthrachinon . . . 78
Monoamidoanthrachinon . . . 79
Diamidoanthrachinon . . . 80
Orthodiamidoanthrachinon . . . 81
Azoverbindungen des Anthrachinons . . . 82
α-Diazoanthrachinonnitrat . . . 84
Methylanthrachinon . . . 85
Methanthrenchinon . . . 86
Anthrachinonsulfosäuren . . . 87
Anthrachinonmonosulfosäure . . . 89
Anthrachinonmonosulfosaure Salze . . . 90
Anthrachinondisulfosäuren . . . 92
α-Anthrachinondisulfosäure . . . 93
α-Anthrachinondisulfosaure Salze . . . 94
α-Anthrachinondisulfochlorid . . . 95
β-Anthrachinondisulfosäure . . . 96
β-Anthrachinondisulfosaure Salze . . . 97
β-Anthrachinondisulfochlorid . . . 98
Anthrachinondicarbonsäure . . . 99
Methylanthrachinoncarbonsäure . . . 100
Oxyanthrachinon . . . 101
Oxyanthrachinonbaryum . . . 103
Substituirte Oxyanthrachinone . . . 104
α-Amidooxyanthrachinon . . . 105
Oxyanthrachinonsulfosäuren . . . 106
Salze der Oxyanthrachinonsulfosäuren . . . 108
Amidooxyanthrachinonsulfosäure . . . 109

Seite
Methyloxyanthrachinon 110
Oxyanthrachinoncarbonsäure 111
Erythrooxyanthrachinon 112
Amidoerythrooxyanthrachinon 113
Acetylamidoerythrooxyanthrachinon 114
Amidoerythrooxyanthrachinonsulfosäure 115
Alizarin 116
Geschichtliches des Alizarins 117
Bestandtheile des Krapps 118
Ruberythrinsäure — Structur des Alizarins 119
Krapp 120
Bestandtheile des Krapps 121
Xanthin — Rubian 122
Rubianin — Verantin 124
Verantin — Rubiretin — Rubianin 125
Ruberythrinsäure 126
Sonstige Begleiter des Alizarins im Krapp 127
Isalizarin — Hydrisalizarin 128
Garancine, Garanceux, Krappblumen 129
Synthetische Darstellung des Alizarins 130
Patent Gräbe u. Liebermann und Brönner u. Gutzkow 131
Brönner's und Gutzkow's Patent 132
Gräbe, Liebermann und Caro's Patent 133
Darstellung der Anthrachinondisulfosäuren aus Anthrachinon etc. 134
Perkin's Patent 135
Dale und Schorlemmer's Patent 136
Werth der verschiedenen Patente 137
Fabrikmässige Darstellung des Alizarins 138
Darstellung des chemisch reinen Alizarins 140
Baeyer und Caro's Synthese des Alizarins 141
Schmelzpunkt und Löslichkeit des Alizarins 142
Reduction zu Anthrachinon 143
Eigenschaften und Erkennung des Alizarins 144
Alizarin als Indicator 145
Calciumalizarat 146
Diäthylalizarin 147
Dibenzoylalizarin 148
Tetrachloralizarin 149
Monobromalizarin 150
Nitroalizarin 151
Färben mit Nitroalizarin 152
Amidoalizarin 153
Alizarinblau 154
Darstellung des Alizarinblaues 155
Structur des Alizarinblaues 156
Eigenschaften des Alizarinblaues 157
Alizarinsulfosäure 160
Alizarinsulfosäure und Alizarinpurpursulfosäure 162
Methylalizarin 163
Alizarincarbonsäure 164
Die Isomeren des Alizarins 165
Xanthopurpurin 166
Dibromxanthopurpurin 167
Dibromxanthopurpurinammonium 168

Seite
Diäthylxanthopurpurin 169
Purpuroxanthincarbonsäure 170
Eigenschaften der Purpuroxanthincarbonsäure 171
Chinizarin 172
Chinizarol 173
Chinizarin 174
Methylchinizarin 175
Anthraflavinsäure 176
Anthraflavinbaryum 177
Diacetylanthraflavinsäure 178
Diäthylisoanthraflavinsäure 179
Metabenzdioxyanthrachinon 180
Anthrarufin 181
Chrysazin 183
Acetylchrysazin 184
Chrysamminsäure 185
Darstellungen der Chrysamminsäure 186
Eigenschaften der Chrysamminsäure 187
Chrysamminsaures Kali 188
Chrysamminsaures Silber 189
Chrysamminsäure — Aethyläther 190
Chrysammidsaurer Baryt 191
Hydrochrysammid 192
Chrysocyamminsäure 194
Frangulinsäure 195
Difrangulinsäure 197
Anthragallol 198
Purpurin 199
Formeln und Darstellung des Purpurins 200
Darstellungsarten des Purpurins 201
Synthetische Gewinnung des Purpurins 202
Eigenschaften des Purpurins 203
Triacetylpurpurin 204
Purpurinhydrat 205
Pseudopurpurin 206
Gewinnung und Eigenschaften des Pseudopurpurins 207
Umwandlungen des Pseudopurpurins 208
Isopurpurin 209
Flavopurpurin 210
Triacetylflavopurpurin 211
Dibenzoylflavopurpurin 212
Oxypurpurin 213
Anthrachryson 214
Rufigallussäure 215
Darstellung und Eigenschaften der Rufigallussäure 216
Umwandlungen der Rufigallussäure 217
Derivate der Rufigallussäure 218
Chrysophansäure 219
Darstellung und Eigenschaften der Chrysophansäure 220
Benzoylchrysophansäure 221
Tetranitrochrysophansäure 222
Amide der Chrysophansäure 223
Emodin 224
Monoacetylemodin 225

Seite
Chrysarobin 226
Constitution des Anthracens 227
Löslichkeit des Anthracens in Toluol und Alkohol 228
Polariskopische Bestimmung des Anthrachinons 229
Monobromanthrachinon 230
Autorenregister, Alizarin 231
Alizarin — Alizarinamid 236
Alizarinblau — Alizarinimid 237
Alizarinsulfosäure — Amidoerythrooxyanthrachinon 238
Amidoerythrooxyanthrachinonsulfosäure — Anthracen 239
Anthracenamid — Anthracendihydrür 243
Anthracendisulfosäure — Anthrachinon 244
Anthrachinon — Anthrachinonmonocarbonsäure 246
Anthrachinonmonosulfosäure — Anthraflavinsäure 247
Anthraflavinsäure — Anthraflavon 248
Anthragallol — Azoderivate des Anthrachinons 249
Benzoylchrysophansäure — Chrysammid 250
Chrysammidsäure — Chrysarobin 251
Chrysazin — Chrysophansäure 252
Diacetylanthraflavon — Diamidoanthrachinon 253
Diazoanthrachinonnitrat — Dibromfrangulinsäure 254
Dibrommethylanthracen — Dichloranthracentetrabromid 255
Dichloranthracentetrachlorid — Dinitroanthrachinon 256
Dioxyanthracen — Flavopurpurin 257
Frangulinsäure — Hexabromanthracen 258
Hexachloranthracen — Isoanthraflavinsäure 259
Isodibromanthracen — Methanthren 260
Methanthrol — Methylanthrachinoncarbonsäure 261
Methylchinizarin — Monobrompurpurin 262
Monochloralizarin — Mononitroalizarin 263
Mononitroanthracen — Munjistin 264
Nitrochrysazin — Oxyanthrachinon 265
Oxyanthrachinon — Oxyanthrarufin 266
Oxychrysazin — Pseudopurpurin 267
Purpuramid — Purpurin 268
Purpurin — ε-Purpurin 269
Purpurine — Purpuroxanthincarbonsäure 270
Ruberythrinsäure — Rubiagin 271
Rubian — Rufigallussäure 272
Rufiopin — Tetrabromanthrachinon 273
Tetrabrommethylanthracen — Tetranitrochrysophansäure 274
Triäthylpurpurin — Verantin 275



REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

DAS

ANTHRACEN UND SEINE DERIVATE.

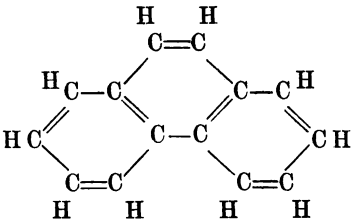
Im Jahre 1832 entdeckten Dumas und Laurent in den Producten der Destillation der höchstsiedenden Antheile des Steinkohlentheers einen Kohlenwasserstoff, welcher ihren Analysen zufolge die Formel $C_{15}H_{12}$ besitzen sollte und, da obige Formel dem einundeinhalbfachen Moleculargewicht des Naphthalins entsprach, von diesen Forschern Paranaphthalin genannt wurde. Laurent untersuchte diesen Körper fernerhin eingehender, beschrieb einige Derivate desselben und schlug den Namen Anthracen an Stelle von Paranaphthalin vor, aus dem Grunde, weil im Steinkohlentheer jedenfalls noch mehrere, dem Naphthalin polymere Kohlenwasserstoffe enthalten seien, welche dann alle Paranaphthalin genannt werden könnten; auch schien ihm dieser Name geeigneter, die nach seinem System gebräuchlichen Bezeichnungen der Derivate, z. B. Anthracenuse, auszudrücken. 25 Jahre nach der Entdeckung, im Jahre 1857, beschreibt Fritzsche einen festen Kohlenwasserstoff, den er aus dem Steinkohlentheer erhalten hatte und welchem er die Formel $C_{14}H_{10}$ gab. Er hob hervor, dass sein Kohlenwasserstoff viele Eigenschaften mit Laurent's Anthracen gemein habe, in vielen anderen aber bedeutend von demselben abwiche. So hatten Dumas und Laurent den Schmelzpunkt bei 180° beobachtet, während Fritzsche ihn bei 210° fand. Fritzsche's Formel $C_{14}H_{10}$ wurde ferner durch die Zusammensetzung der Pikrinsäureverbindung des Kohlenwasserstoffs, $C_{14}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bestätigt. Fritzsche wagte deshalb nicht, seinen Kohlenwasserstoff mit dem Anthracen Laurent's für identisch zu erklären und gab demselben keinen Namen. Kurz darauf unterwarf Anderson die hochsiedenden, festen Bestandtheile des Steinkohlentheers einer eingehenden Untersuchung, deren Resultate er im Jahre 1862 veröffentlichte. Er beschrieb unter dem Namen Anthracen einen Kohlenwasserstoff von derselben Formel als denjenigen, welchen Fritzsche entdeckt hatte, stellte mehrere interessante Derivate dar und behielt, obgleich die Eigenschaften seines Kohlenwasserstoffs in vielen Beziehungen wesentlich von denen, die Laurent für den Seinigen angegeben,

abwichen, doch den Namen Anthracen bei. Gleichzeitig erklärte er sein Anthracen für identisch mit Fritzsche's Kohlenwasserstoff. Die erste synthetische Darstellung dieses Körpers lehrte Limpricht im Jahre 1866, durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 180°, und noch in demselben Jahre zeigte Berthelot, dass das Anthracen aus verschiedenen einfacheren Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung der Hitze auf dieselben entstände. So fand er, dass Toluol allein, oder ein Gemisch von Styrol und Benzol, oder Benzol und Aethylen beim Hindurchleiten durch glühende Röhren Anthracen liefern. Gleichzeitig machte er Mittheilungen über die Gewinnung des Anthracens aus Theer, welche Anderson's Angaben bestätigten. Ein Jahr später (1867) kam Fritzsche auf den von ihm beschriebenen Kohlenwasserstoff zurück, beschrieb seine Reindarstellung sowie physikalischen Eigenschaften und namentlich eines seiner Derivate, welches als Reagens von Wichtigkeit ist, das Dinitroanthrachinon. Im Gegensatz zu Anderson und Berthelot jedoch bestritt er die Identität seines Kohlenwasserstoffs mit dem Anthracen. 1868 endlich fanden Gräbe und Liebermann, dass aus dem Alizarin durch Reduction mit Zinkstaub ein Kohlenwasserstoff entsteht, der dieselben Eigenschaften wie Anderson's Anthracen besitzt. Diese Entdeckung legte den Grund zur ersten Synthese eines Pflanzenfarbstoffs.

Während Berthelot, Limpricht, Gräbe und Liebermann den von Anderson beschriebenen Kohlenwasserstoff als ein einheitliches chemisches Individuum betrachten, sah ihn Fritzsche als ein Gemisch zweier Körper an, welche er Photen und Phosen nannte. Anderson's Anthracen und Fritzsche's Photen stimmen jedoch in ihren Eigenschaften fast völlig überein, die Schmelzpunkte sind dieselben und die Angaben in Betreff der Löslichkeit und dem Verhalten gegen gewisse Reagentien zeigen keine Abweichungen. Die Unterschiede, die bestehen sollen, namentlich was die Grösse der Krystalle und die Fluorescenz anbetrifft, beruhen darauf, dass es Fritzsche gelang, seinen Kohlenwasserstoff absolut frei von denjenigen Verunreinigungen darzustellen, welche dem Anderson's noch anhafteten. Heutzutage wird wohl von keinem Chemiker mehr die Existenz des Anthracens als chemisches Individuum bezweifelt, zu welcher Erkenntniss namentlich spätere Arbeiten, sowohl von Dumas und Laurent als von Gräbe und Liebermann, beigetragen haben.

Constitution des Anthracens und seiner Derivate.

Gräbe und Liebermann waren die Ersten, welche die Ansicht aussprachen, dass das Anthracen aus drei Benzolkernen bestände, in derselben Weise, wie das Naphthalin aus zweien, nach welcher Ansicht die Formel folgender Structur entsprechen würde:

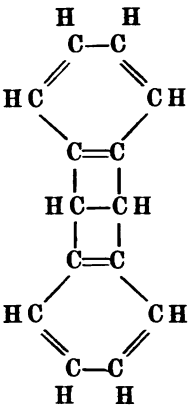


Diese Ansicht stützte sich einestheils auf Kekulé's Theorie der Constitution der aromatischen Verbindungen, anderntheils auf die Annahme, dass das Naphthalin aus zwei condensirten Benzolkernen besteht.

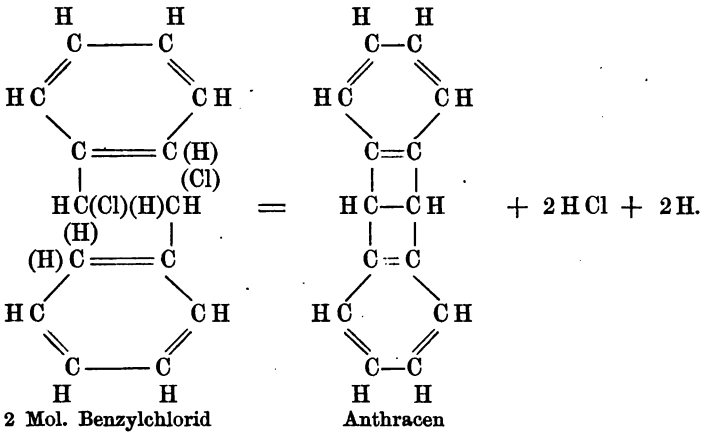
Wird nach der von Limpricht entdeckten Synthese Benzylchlorid mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 180° erhitzt, so entstehen als Hauptproducte Anthracen und Benzyltoluol. Zwei Molecüle Benzylchlorid verbinden sich unter Verlust zweier Molecüle Salzsäure und zweier Atome Wasserstoff, und letztere bilden durch Einwirkung auf zwei weitere Molecüle Benzylchlorid das Dibenzyl. Das Anthracen würde demgemäss nach folgender Gleichung entstehen:

$$2\,C_6H_5.CH_2Cl = C_{14}H_{10} + 2\,HCl + 2\,H.$$

Die einfachste Erklärung dieses Vorgangs wäre wohl die, dass die CH_2Cl-Gruppen des Benzylchlorids den Wasserstoff und das Chlor abgeben, wodurch sich die beiden Kohlenstoffatome dreiwerthig vereinigen könnten und ein diphenylirtes Acetylen entstehen würde. Allein schon vor den Veröffentlichungen Limpricht's und Schwanert's traten Gräbe und Liebermann dieser Ansicht entgegen, gestützt auf die Thatsache, dass das Alizarin, ein Derivat des Anthracens, bei der Oxydation Phtalsäure liefert, während die Derivate des Diphenylacetylens bei der Oxydation Benzoësäure oder substituirte Benzoësäuren liefern müssten. Zu derselben Zeit hatten Limpricht und Schwanert das Tollan dargestellt, dem nach Bildung sowohl als nach seinen Eigenschaften die Formel des Diphenylacetylens, $C_6H_5C{\equiv}CC_6H_5$, zukommen muss und so die Richtigkeit von Gräbe's und Liebermann's Anschauung bestätigt. Zu der oben angegebenen Structurformel waren Gräbe und Liebermann durch die Aehnlichkeit des Anthracens mit dem Naphthalin geführt worden; gleichzeitig stellten sie jedoch noch eine andere Formel auf, die ihnen jedoch um die damalige Zeit als die Unwahrscheinlichere erschien, weil sie das Anthracen als eine, nicht in die Reihe Benzol, Naphthalin etc. gehörige Verbindung erscheinen liesse. Nach dieser Formel müsste das Anthracen als aus zwei Benzolkernen bestehend betrachtet werden, welche durch zwei unter sich verbundene Kohlenstoffatome verkettet würden:



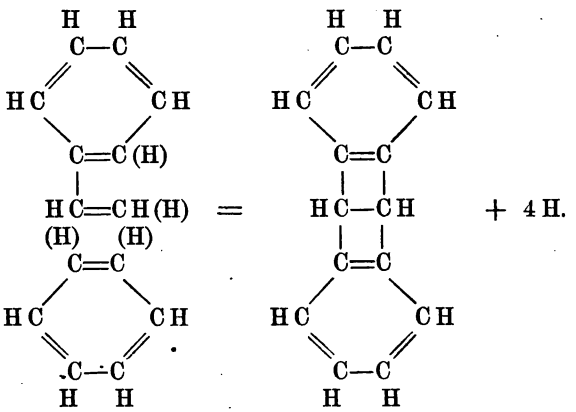
Obgleich, wie oben erwähnt, Gräbe und Liebermann zu Anfang der ersteren Formel den Vorzug gaben, erwiesen spätere Untersuchungen, dass dieselbe dem Phenanthren zugehören müsse, dem Anthracen aber die zweite Formel zukomme. Die Bildung der Diphensäure, sowie der Diphenylenglycolsäure einerseits, andererseits die Synthese einiger Anthracenderivate aus Phtalsäure und Phenolen, sowie die Bildung des Anthrachinons aus Benzoylbenzoësäure, bewiesen die Richtigkeit dieser Ansicht, wobei jedoch bemerkt werden muss, dass bis jetzt noch nicht mit absoluter Sicherheit nachgewiesen ist, dass in beiden Benzolkernen die bindenden Kohlenstoffatome die Orthostellung einnehmen, was jedoch durch die Bildung von Diphenylenketon aus Anthrachinon ebenfalls sehr wahrscheinlich gemacht wird. Nach Anschütz könnte man das Anthracen als ein Condensationsproduct von Naphthalin und Acetylen betrachten und zwar würde durch normale Anlagerung von Acetylen an Naphthalin das Phenanthren, durch abnormale aber Anthracen entstehen. Nach dieser Ansicht und als Folge des von Jacobsen und Anschütz aufgestellten Gesetzes würde das Anthracen beiderseitig als Diorthoderivat aufzufassen sein. Dieser Formel entsprechend würde alsdann das Anthrachinon als Doppelketon aufzufassen sein, während das Phenanthrenchinon als eigentliches Chinon betrachtet werden müsste. Die verschiedenen Synthesen des Anthracens lassen sich durch diese Formel ganz ungezwungen erklären. Im folgenden Falle, Synthese aus Benzylchlorid, treten die eingeklammerten Elemente aus, erlauben so den freiwerdenden Kohlenstoffvalenzen, sich gegenseitig zu binden und die Bildung von Anthracen herbeizuführen.



Die Synthese Berthelot's verläuft nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Styrol}}{C_8H_8} = \underset{\text{Anthracen}}{C_{14}H_{10}} + 4\,H.$$

Obiger Formel entsprechend, wäre der Vorgang folgender:



Ebenso ungezwungen lassen sich die übrigen von Berthelot entdeckten Synthesen durch die angegebene Formel erklären; so entspricht z. B. die Bildung des Anthracens aus Toluol völlig der aus Benzylchlorid:

$$2\,C_7H_8 = C_{14}H_{10} + 6\,H.$$

Anthracen, $C_{14}H_{10}$.
Mol.-Gew. 178.

Synthetische Methoden für die Darstellung des Anthracens sind schon oben kurz erwähnt worden.

Es wird erhalten durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 180°:

$$2\,(C_6H_5)(CH_2Cl) = C_{14}H_{10} + 2\,HCl + 2\,H.$$

Die Einwirkung des Wassers auf Benzylchlorid ist vollständig analog der des Zinks auf ein Gemisch von Benzylchlorid und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Das Wasser spielt zuerst eine einleitende Rolle; hierauf beginnt die Reaction zwischen zwei Molecülen Benzylchlorid, so dass der Benzolkern des einen Molecüls 1 H, und das andere Molecül 1 Cl verliert, welche Beide als Salzsäure abgegeben werden, während zu derselben Zeit das Chlorid

$$C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4 - CH_2Cl$$

gebildet wird. Dieses letztere tritt wieder in verschiedenen Formen in die Reaction ein. Es kann zunächst, HCl verlierend, condensirt werden und den Kohlenwasserstoff

$$C_6H_4 - CH_2 - C_6H_4 - CH_2$$

bilden.

Es mag fernerhin mit einem anderen Molecül Benzylchlorid in der oben beschriebenen Weise in Reaction treten und so das complicirte Chlorid

$$C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4 - CH_2 - C_6H_4 - CH_2Cl$$

bilden, welches in derselben Reihenfolge denselben Reactionen unterliegt, wie das Chlorid des zweiten Ranges. Das Resultat ist deshalb: einerseits Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_7H_6, andererseits Chloride von der Zusammensetzung $C_{14}H_{13}Cl$, $C_{21}H_{19}Cl$, $C_{28}H_{25}Cl$ etc.

In zweiter Linie spielt das Wasser besonders bei erhöhter Temperatur und bei verlängerter Einwirkung eine andere Rolle — es zersetzt die gebildeten Chloride und führt einen Theil derselben in die entsprechenden Alkohole und Aether über. Das Endresultat der Reaction ist deshalb ein Gemisch von verschiedenen Kohlenwasserstoffen, Chloriden, Alkoholen und Aethern, deren Moleculargewicht mit der Dauer der Einwirkung steigt. Ausser dem Chlorid, $C_{14}H_{13}Cl$, und einem hochsiedenden Kohlenwasserstoffe konnte Zincke keine gut charakterisirte Verbindung erhalten; aber alle Beobachtungen zeigen, dass die Reactionen in der oben angegebenen Art und Weise verlaufen. Zincke überzeugte sich ferner, dass im Rohproduct weder Anthracen noch Benzyltoluol gegenwärtig waren, dass jedoch diese beiden Kohlenwasserstoffe während der Destillation gebildet würden. Die Art und Weise ihrer Bildung ist in der That so eigenthümlich und complicirt, dass sie nicht theoretisch entdeckt werden konnte. Anthracen wird schon gebildet im ersten Stadium der Destillation, hauptsächlich aber im letzteren Theil derselben. Es ist kein directes Zersetzungsproduct, sondern verdankt seine Bildung einem zuerst entstehenden, sehr complicirten Kohlenwasserstoff, welcher unter dem Einfluss der Wärme in Anthracen und andere Kohlenwasserstoffe gespalten wird. Benzyltoluol andererseits ist ein directes Zersetzungs-

product und wird hauptsächlich aus dem Chlorid, $C_{14}H_{13}Cl$, gebildet, welches in Salzsäure, Benzylchlorid, Benzyltoluol und Kohlenwasserstoffe von hohem Moleculargewicht zerfällt; in kleinen Quantitäten scheint es auch zugleich mit dem Anthracen während der Zersetzung des letzteren zu entstehen. Der ganze Process der Bildung des Anthracens und Benzyltoluols von Benzylchlorid kann also, wie folgt, bezeichnet werden: Wenn Benzylchlorid mit Wasser erhitzt wird, werden die oben erwähnten Körper gebildet, unter welchen das Chlorid, $C_{14}H_{13}$, welches im Vacuum unter theilweiser Zersetzung bei 204° bis 206° siedet und hochsiedende Kohlenwasserstoffe (von 280° bis über 300° im Vacuum) vorherrschen, während sauerstoffhaltige Körper nur in kleinen Mengen zugegen sind. Bei der Destillation dieses Rohproducts, welches in allen Fällen von unzersetztem Benzylchlorid durch einen Dampfstrom befreit werden sollte, erscheinen, wenn es unter gewöhnlichem Druck erhitzt wird, hauptsächlich Salzsäure, Wasser, Benzylchlorid, Benzyltoluol und harzige oder theerige Kohlenwasserstoffe, welche bei weiterem Erhitzen Anthracen und Toluol zusammen mit kleinen Quantitäten anderer Körper liefern. Ein kleiner Theil der harzigen oder theerigen Kohlenwasserstoffe, welche bei der Zersetzung Anthracen liefern, ist jedenfalls schon im Rohproduct vorhanden. In jedem Falle ähneln die letzteren ziemlich den Kohlenwasserstoffen, welche direct aus dem Benzylchlorid entstehen. Wie diese entsprechen sie der Formel nC_7H_6 und sind von diesen nur verschieden durch ihr Moleculargewicht. Die oben beschriebene Zersetzung kann sehr genau im Vacuum beobachtet werden, worin dieselbe des Chlorids, $C_{14}H_{13}Cl$, weniger energisch ist und die Bildung der Salzsäure weniger vorherrscht; Wasser und Benzylchlorid, Benzyltoluol sowohl als harzige Kohlenwasserstoffe werden reichlich gebildet. Die letzteren werden meistens als feste Massen, dem Colophonium ähnelnd erhalten, welche bei 100° schmelzen und einen angenehmen aromatischen Geruch abgeben. Im Vacuum sieden sie ohne Zersetzung, unter gewöhnlichem, atmosphärischen Druck werden sie aber in Anthracen und Toluol gespalten.

Das von Zincke bei der Destillation im Vacuum erhaltene Chlorid, $C_{14}H_{13}Cl$, zeigt dieselben Zersetzungserscheinungen; unter gewöhnlichem, atmosphärischen Druck erhitzt, liefert es Salzsäure, Benzylchlorid, Benzyltoluol und einen Rückstand, welcher fernerhin Anthracen und Toluol liefert. Im Vacuum destillirt, entstehen, aber langsamer, dieselben Zersetzungsproducte. Ein Theil destillirt unzersetzt, aber der grössere Theil zersetzt sich in der oben beschriebenen Weise, so dass bei jeder folgenden Rectification des Chlorids grössere Mengen harziger Kohlenwasserstoffe erhalten werden, welche wiederum natürlich Anthracen und Toluol liefern. Ebenso werden verschiedene andere Körper in kleinen Mengen bei der Destillation des Rohproducts erhalten; unter Anderm ein Kohlenwasserstoff, welcher im Vacuum (bei einem Druck von 20 bis 30 mm) bei 264° bis 267° siedet; ferner kleine Quantitäten

eines festen Kohlenwasserstoffes, welcher bei niedriger Temperatur schmilzt, kleine Mengen Bittermandelöl und Anthrachinon, welche beide als Zersetzungsproducte sauerstoffhaltiger Körper, gebildet aus dem Benzylchlorid, zu betrachten sind.

Das Anthracen also, wie unbedingt aus obigen Versuchen hervorgeht, ist einfach ein Spaltungsproduct eines höheren Kohlenwasserstoffs, wahrscheinlich von der Formel nC_7H_6.

Aehnliche Spaltungsproducte entstehen aus den höheren Kohlenwasserstoffen, welche sich gleichzeitig mit Benzylbenzol und Benzyltoluol bei der Einwirkung von Zink auf Gemische von Benzol oder Toluol und Benzylchlorid bilden; sie lösen sich mit geringem Verlust zu Anthracen und Toluol auf. Die technischen Beobachtungen, welche betreffs der Darstellung des Anthracens aus Kohlentheer gemacht wurden, beweisen, dass dieser Kohlenwasserstoff nicht als solcher im Theer vorhanden ist, sondern sich erst während der Destillation bildet. Wahrscheinlich verdanken viele der entstehenden Körper ihre Bildung der Zersetzung höherer Kohlenwasserstoffe. Es muss jedoch hier bemerkt werden, dass einige Chemiker das Vorhandensein des Anthracens schon im Theer annehmen und behaupten, seine Gegenwart durch Analyse nachgewiesen zu haben.

Das Anthracen entsteht auch beim Erhitzen von Styrol mit Benzol:

$$C_8H_8 + C_6H_6 = C_{14}H_{10} + 4H,$$

oder beim Erhitzen von Benzol mit Aethylen:

$$2C_6H_6 + C_2H_4 = C_{14}H_{10} + 6H.$$

Die letztere Bildungsart ist ein Beleg für die oben angegebene zweite Structurformel von Gräbe und Liebermann.

Das Anthracen wird jedoch am besten aus den höchstsiedenden Theilen des Steinkohlentheers gewonnen, welcher circa 0,4 bis 0,5 Proc. enthält. Nach Reimann soll es auch in den schwäbischen Liasschiefern enthalten sein; Atterberg fand das Anthracen in den Zersetzungsproducten, erhalten durch trockene Destillation des Holztheers, und zwar betrug die Menge des Anthracens etwa 0,3 Proc. vom angewandten Holztheer. Da sich bei dieser trockenen Destillation nur noch aromatische Körper bilden, so ist der Schluss gewiss nicht zu gewagt, dass alle organischen wasserstoffreichen Körper bei genügend hoher Temperatur in aromatische Verbindungen übergehen.

Die fabrikmässige Darstellung des Anthracens geschieht auf folgende Weise. Der entwässerte Theer wird vermittelst Pumpen in die Theerdestillationsretorten gebracht; dieselben sind cylindrisch aufrechtstehend, von schmiedeeisernen Blechen und fassen circa 200 Ctr. Um eine möglichst grosse Heizfläche zu gewinnen, ist der Boden der Retorte nach innen gewölbt und zwar so, dass diese Wölbung parallel dem

Deckel der Retorte läuft. Die Retorte ist so eingemauert, dass sie von allen Seiten von den Feuergasen umspielt wird. In einem der tiefsten Theile der Retorte befindet sich ein Rohr mit Hahn zum Ablassen des Pechs; im oberen, gewölbten Theil des Deckels der Retorte ist ein Füllrohr zum Beschicken derselben, sowie ein Mannloch zum Reinigen des Innern angebracht. Auf dem höchsten Theile der Wölbung endlich ist vermittels Schrauben der gusseiserne Helm befestigt, welcher durch Eisenrohre mit dem Kühlapparat in Verbindung steht. Zur Ausführung der Destillation wird nun die gehörige Menge Theer in die Retorte eingepumpt und hierauf ein leichtes Feuer unter der Retorte angezündet. Man heizt langsam so lange, bis das polternde Geräusch im Innern der Retorte aufhört, ein Zeichen, dass alles Wasser entfernt ist. Dieses erste Anheizen dauert circa 12 Stunden, hierauf verstärkt man das Feuer und hält es genügend hoch bis zu Ende der Operation. Zu Anfang der Destillation erhält man ein Gemisch von ammoniakalischem Wasser mit leichten Theerölen, den sogenannten Vorlauf, hierauf, und wenn das Wasser verschwunden ist, gehen Oele über, welche leichter als Wasser sind, die leichten Oele, alsdann ein Product von grösserem specifischem Gewicht als Wasser, die schweren Oele. Verfolgt man nun die Destillation genauer, so bemerkt man, dass beim Erkalten das übergehende Destillat erstarrt. Dies rührt von dem Auftreten des Naphthalins her, welches nach den schweren Oelen übergeht. Von jetzt an lässt man das Wasser in den Kühlapparaten sich erwärmen, um ein Verstopfen der Kühlrohre zu verhindern. Nach einiger Zeit bleibt das übergehende Product auch beim Erkalten wieder dünnflüssig, herrührend von dem Auftreten der Creosotöle, worauf nach kurzer Zeit das Destillat abermals erstarrt, was dieses Mal von der Ausscheidung des Anthracens herrührt. Diese Anthracenöle werden nun gesondert aufgefangen und in grossen Reservoiren der Kühlung überlassen. Zur Abscheidung resp. Gewinnung des Anthracens aus dieser halbflüssigen Masse kann man sich aller der Apparate bedienen, welche eine Trennung fester Substanzen von flüssigen gestatten. Hierher gehören in erster Reihe Centrifugen und Filterpressen, letztere hauptsächlich sind wegen ihrer leichten Handhabung und grossen Arbeitsleistung besonders zu empfehlen. Man kann in denselben bei genügendem Druck das Rohanthracen leicht direct auf hohen Procentsatz bringen. In den grossen englischen Theerdestillationen bedient man sich eines andern, im Princip mit den Filterpressen übereinstimmenden Filtrirapparates. Derselbe ist äusserst einfach construirt und gestattet grössere Mengen Rohanthracen in kurzer Zeit in ziemlich trockner Waare zu erhalten. Der Apparat besteht aus einer Pumpe, welche einerseits mit dem Sammelreservoir für die Anthracenöle in Verbindung steht, andererseits mit einem System von Rohren verbunden ist, durch welche diese Oele in Schläuche gepresst werden. Diese Schläuche, aus starker Leinwand gefertigt, werden mit dem einen Ende durch Bindfäden an die Oeffnungen der Rohre

befestigt, der untere Theil der Schläuche wird ebenfalls mittels Bindfäden fest zugeschnürt. Die Schläuche haben eine Länge von 4 bis 5′ und etwa 1′ im Durchmesser. Sie hängen über einem Reservoir, welches die abfliessenden Oele aufnimmt und über welchem sich zweckmässig ein Schienengeleis befindet, auf welchem ein Schienenwagen geht, der den Inhalt der Schläuche aufnimmt. Zum Füllen der Schläuche setzt man nun die Pumpe in Gang und presst dadurch die Anthracenöle in die betreffenden Schläuche ein. Dieselben füllen sich allmälig; die Oele laufen in das darunter befindliche Reservoir ab, während das ausgeschiedene Anthracen in den Schläuchen zurückbleibt. Gegen Ende der Operation darf ein an der Pumpe angebrachtes Manometer einen Druck von einer Atmosphäre anzeigen. Man stellt jetzt die Pumpe ab, schiebt den Schienenwagen unter die Schläuche, öffnet dieselben durch Lösen des Bindfadens, wodurch der grösste Theil des Inhalts in die Wagen fällt; die letzten Antheile entfernt man leicht durch leichtes Anklopfen an die Wandungen des Schlauches. Dieses so gewonnene Rohanthracen enthält circa 12 bis 15 Proc. Reinanthracen. Zur ferneren Reinigung resp. Concentrirung bringt man es in eine hydraulische Presse, woselbst es unter Mitwirkung von Wärme einem hohen Druck ausgesetzt wird. Zum Erwärmen bedient man sich entweder heizbarer Pressplatten oder man setzt die hydraulischen Pressen in einen Holzkasten, in welchen man Dampf von hoher Spannung einströmen lässt. Dieses so gepresste Anthracen bildet ziemlich feste Kuchen, welche im Sommer etwa 30 bis 33 Proc., im Winter 20 bis 23 Proc. reines Anthracen enthalten. Dieses Anthracen ist jedoch für die fernere Verarbeitung auf Anthrachinon noch nicht hinreichend rein, man muss es deshalb noch einem weiteren Reinigungsprocess unterwerfen. Dieser Processe sind viele vorgeschlagen worden, so z. B. Behandeln mit Schwefelkohlenstoff; die grosse Flüchtigkeit desselben, sowie die leichte Entzündbarkeit und ebenso der Kostenpreis sprechen gegen denselben. Alkohol, welcher sehr gut reinigt, ist aus den oben angeführten Gründen ebenfalls nicht anwendbar und deshalb bedient man sich jetzt wohl allgemein der sogenannten Naphtha, welche einen Siedepunkt von etwa 120° bis 180° besitzt. Man zerkleinert das Rohanthracen in geeigneten Apparaten, Mühlen, Kollergängen, Reisswölfen etc. zu möglichst feinem Pulver und rührt dieses in geschlossenen eisernen Apparaten, welche mit Rührwerk versehen sind, unter gelindem Erwärmen mehrere Stunden an. Hierauf drückt man den Inhalt der Rührapparate durch Luft in luftdicht schliessende Filter, welche ihrerseits wieder luftdicht mit Cisternen zur Aufnahme der Oele in Verbindung stehen. Zu Ende und um alle Oele zu entfernen, giebt man in den Filter einen möglichst starken Druck, um die letzten Spuren Oele zu entfernen und ein möglichst trockenes Product zu erhalten. Man zieht das gereinigte Anthracen durch ein dicht über dem Boden des Filters angebrachtes Mannloch ab und trocknet dasselbe in Trockenräumen. Dieses so gereinigte Anthracen hat einen Rein-

gehalt von etwa 45 bis 50 Proc. und könnte deshalb, wenn es durch Mahlen fein genug vertheilt werden könnte, direct zur Oxydation zu Anthrachinon verwendet werden. Da aber durch einfaches Mahlen und Sieben nie eine hinreichend genügende Zertheilung bewirkt werden kann, unterwirft man das Product noch einer andern Behandlung, der Sublimation. Diese Sublimation geschieht in eisernen Kesseln, welche durch ein Rohr mit einem Condensationsraum aus Mauerwerk oder Brettern in Verbindung stehen. Die Sublimationskessel werden durch directes Feuer geheizt. In den Deckel der Kessel mündet bis nur etwa einen Zoll unter denselben reichend ein Rohr zur Einführung von überhitztem Dampf; ferner befindet sich auf demselben ein Hahn zur Beobachtung des Ganges der Sublimation und ein Mannloch zum Füllen des Kessels. Um die Operation in Gang zu setzen, füllt man den Kessel mit circa 200 bis 300 Pfd. des zerkleinerten Anthracens, schliesst hierauf das Mannloch, feuert an, bis das Anthracen geschmolzen ist, was man leicht an einem durch den Hahn in den Kessel getauchten Draht beobachten kann. Man öffnet nun den Hahn für den überhitzten Dampf und treibt dadurch das Anthracen in die durch Wasser abgekühlten Condensationskammern über. Auf diese Art erhält man das Anthracen als äusserst fein vertheilte, weisse, blättrige Masse, welche, um sie von etwa mit übergegangenen geschmolzenen Theilen zu befreien, noch ein Siebwerk zu passiren hat. Diese Sublimation darf nicht als Reinigung betrachtet werden; sie hat lediglich den Zweck, das Anthracen möglichst fein zu vertheilen und es später den oxydirenden Einflüssen der Chromsäure leichter zugänglich zu machen.

Anstatt das Anthracen zu waschen, ist noch eine andere Methode vorgeschlagen worden, welche aber leider gar keine zufriedenstellende Resultate liefert. Das Anthracen wird mit wenig kaustischem Kali und ein wenig Kalk gemischt und aus gewöhnlichen Gasretorten destillirt. Jede Retorte wird mit 200 kg Anthracen, gleichviel von welchem Procentsatz, 60 kg Montrealpotasche und 12 kg Kalk beschickt. Das Anthracen wird vorher mit der Potasche und dem Kalk zusammen gemahlen. Man bemerkt oft einen starken ammoniakalischen Geruch, und wenn die Masse mit Wasser verdünnt wird, erhält man eine grüne Lösung, welche grünlich blaue Flocken von äusserst unangenehmem Geruch absetzt. Nach der Destillation verbleibt in der Retorte eine wachsartige Substanz, welche bei Zutritt der Luft Feuer fängt und an den kälteren Theilen ein Sublimat von Carbazol absetzt. Das Destillat von Anthracen bildet feste gelbe Stücke, welche etwa 40 Proc. reines Anthracen enthalten. Aetznatron kann wegen seiner Schwerschmelzbarkeit nicht gut angewandt werden und da das Aetzkali zu leicht schmilzt, wird etwas Kalk hinzugefügt. Das Aetzkali kann aus den Retortenrückständen durch Verdünnen und Kochen mit Kalk regenerirt werden. Die Destillation mit Aetzkali soll das Chrysen zerstören, aber diese Zerstörung scheint sich auch auf das Anthracen auszudehnen, wie

aus folgenden Zahlen ersichtlich ist: 600 kg Anthracen von 31 Proc. Reinanthracen wurden mit 180 kg Aetzkali und 36 kg Kalk destillirt. Das Destillationsproduct war 380 kg Anthracen von 44 Proc., der Verlust war also $17^1/_2$ kg oder 10 Proc. Rechnet man hierzu noch die bedeutende Menge Kohlen, welche zum Erhitzen der Retorten erforderlich sind, so sieht man sofort, dass diese Reinigungsmethode die kostspieligste der bisher angewandten ist. Das auf diese Art gereinigte Anthracen ist jedoch das beste Ausgangsproduct zur Darstellung von chemisch reinem Anthracen. Es ist nur nöthig, das destillirte Anthracen einmal mit Schwefelkohlenstoff zu waschen und mehrere Male aus Petrolsprit und Benzol umzukrystallisiren, um prachtvoll weisse Blättchen mit blauer Fluorescenz zu erhalten. Chemisch reines Anthracen mit blauer Fluorescenz aus gewöhnlichem Rohanthracen zu erhalten, ist eine sehr schwierige Aufgabe. Die gelben Farbstoffe sind so schwierig zu entfernen, und haften den Krystallen so hartnäckig an, dass es kaum möglich ist, ein Product von mehr als 90 Proc. zu erhalten. Um reines Anthracen zu bekommen, ist es vortheilhaft, bei möglichst niedriger Temperatur zu sublimiren und hierauf mit Aether zu waschen, welcher die anhängenden gelben Farbstoffe löst; oder das Anthracen kann in Benzol gelöst und durch directes Sonnenlicht gebleicht werden.

Im letzteren Falle scheidet sich das Anthracen beim Abkühlen in prachtvollen weissen, blaue Fluorescenz besitzenden Blättchen ab. Jedoch enthält dieses so gereinigte Anthracen immer noch geringe Beimengungen von Para-Anthracen. Der beste Weg, chemisch reines Anthracen zu erhalten, ist die Reduction seiner Derivate mit Zinkstaub.

Greiff und Versmann haben vorgeschlagen, das Anthracen aus dem Pech zu destilliren, allein das so erhaltene Product ist von sehr geringer Qualität. Es wird gesagt, dass es durch Destillation mit kaustischem Kali möglich ist, zu bestimmen, ob ein gegebenes Anthracen aus Theer oder Pech erhalten wurde. Das erstere soll bei dieser Destillation nichts verlieren, während Pechanthracen einen Verlust erleiden soll.

Um den Werth des Rohanthracens zu bestimmen, sind die verschiedenartigsten Methoden vorgeschlagen worden. Alkohol, Petrolsprit, Schwefelkohlenstoff wurden angewandt, um die Beimengungen zu entfernen. Nach Zeidler wird Anthracen durch Jod und Quecksilberoxydul in Alkohol zu Anthrachinon oxydirt. Er erhielt 70 Proc. des angewandten Anthracens an Anthrachinon. Auerbach (und auch Brunner) haben gefunden, dass Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung das Anthracen zu Anthrachinon oxydirt, gleichzeitig entstehen jedoch Nebenproducte. Alle diese Methoden sind deshalb als unpraktisch und ungenau aufgegeben worden und haben der rationellen, von Luck vorgeschlagenen Anthrachinonbestimmung weichen müssen.

Da es jedoch von geschichtlichem Interesse sein mag, die früher angewandten Methoden der Bestimmung des Anthracens kennen zu lernen, sollen hier die Wichtigsten derselben erwähnt werden.

I. Alkoholanalyse. — 20 g Anthracen werden mit 100 ccm Alkohol von 98 Proc. zum Sieden erhitzt, abkühlen gelassen, durch ein gewogenes Filter filtrirt und mit Alkohol gewaschen, bis das Filtrat 300 ccm beträgt. Der Rückstand auf dem Filter wird bei 100° getrocknet, gewogen und nach Abzug des Filters als Reinanthracen berechnet. Nach Faust werden 20 g Anthracen mit 150 ccm siedendem Alkohol von 95 Proc. behandelt, auf 15,5 erkalten gelassen, mit 250 ccm Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Um dieses sogenannte Reinanthracen auf fremde unlösliche Körper zu prüfen, werden 5 g mit soviel Alkohol gekocht, bis alles Anthracen gelöst ist und die Flüssigkeit siedend heiss abfiltrirt. Der Rückstand wird ferner mit siedendem Alkohol ausgewaschen und der in dieser Flüssigkeit unlösliche Theil — welcher, wenn er mehr als 1 Proc. beträgt, als verfälschender Zusatz zu betrachten ist — von dem vorher erhaltenen Procentsatz abgezogen.

II. Petroleum- und Schwefelkohlenstoffanalyse. — Perkins' Methode. — 50 g Anthracen werden mit 10 Unzen Petrolsprit vom specifischen Gewicht 0,740 angerieben und durch ein leinenes Filter filtrirt, das Gefäss und der Rückstand mit weiteren 20 Unzen ausgewaschen. Das Filter wird erst mit der Hand, dann in einem Schraubstocke ausgepresst. Der Rückstand wird gepulvert, in eine etwa 6 bis 7 Unzen haltende Flasche gebracht und alsdann 2 bis 3 Minuten lang mit 5 Unzen Schwefelkohlenstoff stark geschüttelt. Hierauf bringt man ihn auf ein gewogenes Filter, presst zwischen Filtrirpapier, trocknet und wägt. Der nach Abzug des Filters verbleibende Rückstand ist reines Anthracen. Das so erhaltene Anthracen soll einen Schmelzpunkt nicht unter 200° und nicht über 212° besitzen, wobei als Schmelzpunkt das Mittel zwischen Beginn des Schmelzens und Beginn des Erstarrens angenommen wird.

III. Cohn's Schwefelkohlenstoffmethode. — 10 g Rohanthracen werden in einer Flasche 2 Stunden lang mit 30 g Schwefelkohlenstoff geschüttelt, auf ein gewogenes Filter gebracht und mit 30 g Schwefelkohlenstoff gewaschen und das letzte Drittel desselben dreimal auf das Filter gegossen. Der Rückstand wird zwischen Fliesspapier gepresst, getrocknet und gewogen.

Nach Déhaynin werden 20 g Anthracen mit 40 ccm Schwefelkohlenstoff 20 Minuten unter fortwährendem Schütteln erhitzt, auf 15° abkühlen gelassen, durch ein gewogenes Filter filtrirt und mit soviel Schwefelkohlenstoff gewaschen, dass das Filtrat 100 ccm beträgt. Der Rückstand wird getrocknet, gewogen und als reines Anthracen angenommen.

Die letzteren Methoden mit Petrolsprit und Schwefelkohlenstoff sowie mit Schwefelkohlenstoff allein haben sich am längsten im Gebrauch erhalten, obgleich es nicht möglich ist, genaue Resultate mit ihnen zu erhalten, da Chrysen, einer der gewöhnlichsten Begleiter des Anthracens, sich nur äusserst schwierig in Schwefelkohlenstoff löst und es deshalb leicht möglich ist, nach dem Behandeln mit diesem Lösungsmittel ein

Product zu erhalten, welches den richtigen Schmelzpunkt besitzt und trotzdem kein Anthracen ist.

F. H. Davis hat vergleichende Untersuchungen in Betreff des Verhaltens des Anthracens gegen Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Luck's Analyse gemacht, welche später beschrieben werden soll und schliesst, dass nach seinen erhaltenen Resultaten die ersteren zwei Analysen zu verwerfen sind. Im Fall das Anthracen etwa 12 bis 34 Proc. Reinproduct enthält, stimmen die Resultate Luck's mit der Schwefelkohlenstoffmethode ziemlich überein, aber im Fall das Rohanthracen reicher an Reinproduct ist, liefert letztere Methode unvergleichbare Resultate.

Die Alkoholanalyse hat den Nachtheil, dass der Alkohol eine gewisse Menge Anthracen löst, während er das gegenwärtige Chrysen nicht entfernt. Das Gewicht des letzteren mag bis zu einem bestimmten Punkt den Verlust, welcher durch die Löslichkeit des Anthracens in Alkohol entsteht, compensiren, aber eine genaue Bestimmung des reinen Anthracens kann von dieser Methode nicht erwartet werden.

Die Schwefelkohlenstoffanalyse ist wahrscheinlich noch weniger genau, als die Alkoholanalyse, da der Schwefelkohlenstoff ca. 2 Proc. Anthracen löst und durch seine Verdampfung je nach der Art des Arbeitens der betreffenden Chemiker variirende Resultate erzielt werden. Davis hat beobachtet, dass, wenn zwei Chemiker ein und dasselbe Muster Rohanthracen nach dieser Methode analysirten, die Resultate um 4 bis 6 Proc. differirten. Abweichungen von 2 bis 3 Proc. geschehen mit dieser und der Alkoholmethode gewöhnlich.

Die Resultate, welche Davis bei Vergleich der drei Analysen erhielt, sind die folgenden: Ein und dasselbe Muster Rohanthracen gab mit Alkohol von 0,825 specif. Gewicht (89 Proc.) 34,645 Proc. unlösliche Substanz vom Schmelzpunkt 187,5. Mit Schwefelkohlenstoff gab dasselbe Rohanthracen 23,250 Proc. vom Schmelzpunkt 198,2; und bei der Oxydation zu Anthrachinon 28,358 Proc. reines Anthracen.

Lucas hat ebenfalls die Anthracenbestimmung nach Luck's Methode verglichen, mit der Schwefelkohlenstoffanalyse tabellarisch zusammengestellt und folgende Resultate erhalten. Von 20 Mustern Rohanthracen aus 8 verschiedenen englischen Fabriken erhielt er folgende Zahlen:

Procentsatz an Reinanthracen.

Nr.	Schwefelkohlenstoff-Analyse.	Anthrachinon-Analyse.	Differenz.
1	9,20	11,90	+ 2,70
2	16,00	16,40	0,40
3	24,50	26,10	1,60
4	34,00	27,80	— 6,20
5	35,00	28,20	6,80
6	38,00	29,67	8,33
7	38,00	33,38	4,62
8	40,50	38,00	2,50
9	43,00	33,80	9,20
10	49,00	34,24	14,76
11	57,40	44,51	12,89
12	58,00	41,50	16,50
13	59,00	44,51	14,49
14	59,50	39,37	20,13
15	60,00	37,66	22,34
16	60,00	42,80	17,20
17	64,12	48,79	15,23
18	65,00	47,08	17,92
19	67,00	46,22	20,78
20	73,00	49,22	23,78

Aus diesen Versuchen folgt, dass die Anthrachinonanalyse allein richtige Resultate giebt, und dass das Product, welches mit Schwefelkohlenstoff erhalten wird, noch bei weitem kein reines Anthracen ist.

Auch die Anthrachinonanalyse unterlag verschiedenen Modificationen und Verbesserungen, ehe sie als befriedigend betrachtet werden konnte. Mehrere wichtige Punkte verlangten eine eingehendere Untersuchung, ehe Luck überhaupt diese Methode bekannt machen konnte. Es war zuvörderst zu bestimmen, ob eine gegebene Menge reinen Anthracens bei der Oxydation mit Eisessig und Chromsäure die theoretisch verlangte Menge Anthrachinon liefern würde; ob die letztere Verbindung bei längerer Berührung mit Chromsäure nicht in ein höheres Oxydationsproduct übergeführt würde; und schliesslich, wie diejenigen Körper, welche

natürlich das Anthracen begleiten, oder welche zufällig oder absichtlich beigemengt sind, sich bei der Oxydation mit Chromsäure verhalten würden.

Die Resultate, welche Luck erhielt, waren die folgenden:

I. Reines Anthracen liefert genau die theoretisch verlangte Menge Anthrachinon, wenn es in Eisessig gelöst, bei der Siedetemperatur mit 3 bis 4 Theilen Chromsäure behandelt wird. Anstatt 100 erhielt er 99,4 Proc.

II. Reines Anthrachinon in essigsaurer Lösung mit 3 bis 4 Theilen Chromsäure 2 Stunden lang gekocht, gab nach der Verdünnung mit Wasser die ursprüngliche Menge des angewandten Anthrachinons. Angewandt wurden 0,447 g, wieder erhalten 0,446 g. Diese Angabe ist jedoch nicht ganz richtig, wie folgender Versuch zeigt. 1 g Anthrachinon, welches nach der später zu beschreibenden Schwefelsäureanalyse 93,2 Proc. zeigte, wurde mit 45 ccm Eisessig und 30 ccm 50procentiger Chromsäurelösung behandelt und schliesslich noch Luck's Appendix mit übermangansaurem Kali unterworfen. Erhalten wurden 0,858 g. Von diesen wurden 0,782 g mit 35 ccm Eisessig und 23 ccm Chromsäurelösung, wie oben angegeben, behandelt und gaben 0,693 g. Diese wiederum mit 31 ccm Eisessig und 21 ccm Chromsäure lieferten 0,613 g, welche bei weiterer Behandlung mit 27,5 ccm Eisessig und 18 ccm Chromsäure 0,576 g Anthrachinon ergaben. Dieser Versuch zeigt, dass das Anthrachinon doch nicht so widerstandsfähig gegen die oxydirende Einwirkung der Chromsäure ist, wie Luck angiebt.

III. Die das Anthracen begleitenden oder verunreinigenden Körper werden bei hinreichend langer Oxydation mit Chromsäure alle in Säuren oder in Alkalien lösliche Körper verwandelt und können so vom Anthrachinon getrennt werden. Es gilt dies eben so gut für das Phenanthren und Chrysen, als für das Paraffin und die sogenannten Brandharze. In Folge dieser Beobachtungen gab Luck seiner Methode folgende Form:

1 g des zu untersuchenden Anthracens wird in 45 ccm siedendem Eisessig in einer kleinen Kochflasche gelöst. Wenn nöthig, wird die Lösung siedend heiss durch ein kleines Filter filtrirt und eine Lösung von 10 g Chromsäure in 5 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig in kleinen Mengen zugefügt, jedoch so, dass die Flüssigkeit fortwährend schwach kocht. Man lässt die Chromsäurelösung so lange zufliessen, bis eine bestimmte und bleibende grüngelbe Farbe auftritt, oder bis nach längerem Kochen ein Tropfen der Lösung, auf eine blanke Silbermünze gebracht, nach wenigen Minuten einen röthlichen Fleck von Chromsilber erzeugt. Die Flüssigkeit wird nun abkühlen gelassen, allmälig mit 150 ccm Wasser verdünnt, nach einigen Stunden filtrirt, das auf dem Filter verbleibende Anthrachinon erst mit Wasser, dann mit heisser, sehr verdünnter Kalilauge und schliesslich abermals mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Nach dem Wiegen wird das Anthrachinon schnell vom Filter entfernt, letzteres wieder gewogen und sein Gewicht von dem ursprünglichen Bruttogewicht abgezogen. Zu dem so erhaltenen Nettogewicht wird 0,01 g

hinzu addirt, weil nach Luck's Versuchen, wenn, wie oben angegeben, 50 ccm Eisessig und 150 ccm Wasser angewandt werden, 10 mg in dem Filtrat gelöst bleiben.

Die Chromsäure des Handels enthält sehr oft Blei. Ist dies der Fall, so muss das Anthrachinon nach dem Waschen mit Wasser und Alkali mit einer heissen Lösung von essigsaurem Ammoniak behandelt werden.

Kurze Zeit nach der Veröffentlichung dieser Analyse stellte es sich heraus, dass die mit derselben erhaltenen Resultate nicht ganz richtig waren, da ein Theil der Verunreinigung des Anthracens doch nicht völlig oxydirt war und deshalb als Anthrachinon mit bestimmt wurde. Luck veröffentlichte deshalb eine Zusatzanalyse, nach welcher das erhaltene Anthrachinon nach dem Waschen mit Alkali einer weiteren Behandlung mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung unterworfen wird. In der Ausführung dieser Analyse wird das Anthrachinon, nachdem es mit Alkali gewaschen ist, in ein kleines Becherglas oder eine Schale gebracht, schwach alkalisch gemacht und zum schwachen Kochen erhitzt; hierauf wird nach und nach und so lange eine Lösung von übermangansaurem Kali zugefügt, bis dieselbe nicht mehr reducirt wird und anstatt der grünen Farbe eine schwach rothe auftritt. Man fügt nun ein wenig Oxalsäure und Schwefelsäure zu, um einestheils den Ueberschuss an übermangansaurem Kali zu reduciren, anderentheils aber das gebildete Manganhyperoxyd zu lösen. Man filtrirt nun durch dasselbe Filter, wäscht völlig neutral, dann mit verdünnter Sodalösung und hierauf wieder mit Wasser, trocknet bei 100° und wiegt, wie oben angegeben. Luck giebt an, dass für viele Muster 15 g Chromsäure nöthig sind. Er schreibt: „Gewöhnlich sind 10 g Chromsäure genügend, in bestimmten Fällen aber mögen 15 g zur vollständigen Oxydation gebraucht werden." — Dieses Unbestimmte in der anzuwendenden Menge Chromsäure führt oft zu recht fatalen Resultaten. So wurde z. B. ein Rohanthracen in vier verschiedenen Analysen mit 10 g Chromsäure oxydirt und als Resultat jedesmal 26 Proc. erhalten, während dasselbe Anthracen in sechs Analysen, mit 15 g Chromsäure behandelt, nur 23 Proc. Anthracen gab; und in beiden Fällen war doch noch ein Ueberschuss an Chromsäure vorhanden. Es scheint, dass ein geringer Ueberschuss von Chromsäure keinen weiteren oxydirenden Einfluss auf das Anthracen in Gegenwart von essigsaurem Chromoxyd hat und dass ein grösserer Ueberschuss an Chromsäure die Reaction vollendet. Luck und schon vor ihm Gräbe und Liebermann sagen, dass Chromsäure und alle anderen oxydirenden Mittel keinen weiteren Einfluss auf Anthrachinon haben. Da nun 15 g Chromsäure in allen Fällen für die Oxydation von 1 g Rohanthracen genügen, würde es angezeigt sein, diese höhere Zahl als Norm bei allen Anthracen-Contracten aufzustellen. Wenn nur 10 g Chromsäure angewandt werden, mag es oft passiren, dass selbst nach drei- bis vierstündigem Kochen ein Ueberschuss an Chromsäure vorhanden und trotzdem noch nicht alles Anthracen vollständig oxydirt ist. Selbst der vorsich-

tigste Analytiker kann auf diese Art kostspielige Versehen machen und es ist Gelegenheit geboten, je nach Wunsch den Käufern oder Verkäufern angenehme Analysen zu machen. Die Dauer der Oxydation ist von keinem Einfluss; drei bis vier Stunden sind genügend, und sechs bis acht Stunden haben keinen Einfluss auf das Resultat. Ein Einwand gegen Luck's Analyse ist das heisse Filtriren, welches nöthigenfalls vorgenommen werden soll; sind organische Körper gegenwärtig, so werden sie während der Oxydation zerstört; unorganische Körper dagegen, welche meistentheils nicht flüchtig sind — Sand etc. — werden am besten bestimmt durch Einäschern einer gewogenen Menge des Rohanthracens. Ist es wünschenswerth, die in Eisessig unlöslichen Körper zu bestimmen, so ist es jedenfalls viel richtiger, eine gewogene Menge Rohanthracen vollständig mit Eisessig zu extrahiren, als das für die Analyse bestimmte Gemisch heiss zu filtriren, und hierbei einen Theil des Anthracens durch Verdampfen des Eisessigs und durch Auskrystallisation in dem Filter zu verlieren.

J. T. Brown hat folgende Analyse vorgeschlagen: 50g Rohanthracen werden mit 250ccm Petrolsprit behandelt; das Anthracen wird zuerst in einem Mörser mit soviel Petrolsprit angerührt, dass ein dünner Brei entsteht, dieser auf ein gewogenes Filter gebracht, welches Sand und andere im Petrolsprit unlösliche Verunreinigungen zurückhalten soll und der auf dem Filter verbleibende Rückstand mit dem Rest des Petrolsprits gewaschen. Nach dem Abtropfen des Filters wird dasselbe vorsichtig gefaltet, zwischen Fliesspapier gepresst, bei etwa 60° bis 80° getrocknet und gewogen. Der Filterinhalt wird dann zu einem feinen Pulver zerrieben, 1g davon abgewogen und nach der gewöhnlichen Anthrachinonanalyse behandelt.

Die oben angegebene Analyse mit den dabei genannten Vorsichtsmaassregeln ist die einzige jetzt gebräuchliche, allein das so erhaltene Anthrachinon ist noch nicht chemisch rein. Es ist bekannt, dass reines Anthrachinon sich unverändert in Schwefelsäure löst und erst bei Temperaturen, die über 200° liegen, in Sulfosäuren übergeführt wird. Anders verhalten sich in diesem Falle die das Anthrachinon begleitenden Verunreinigungen. Chrysochinon bildet bei 100° eine indigblaue Sulfosäure, welche auf Zusatz von Wasser braun wird. Aehnliche Veränderungen erleiden die anderen Kohlenwasserstoffe oder Oxydationsproducte derselben. Behandelt man ein Anthrachinon, welches dem oben besprochenen Luck'schen Process unterworfen war, mit concentrirter Schwefelsäure, so wird dieselbe entweder zuerst braun oder blau, welche letztere Lösung beim Verdünnen mit Wasser gelb wird und selbst, wenn die vom Anthrachinon abgegossene Schwefelsäure farblos ist, erhält man doch eine gefärbte Lösung, wenn man hierauf das Anthrachinon mit einer verdünnten kaustischen Sodalösung auskocht. Da nun das Anthrachinon durch concentrirte Schwefelsäure unter 200° nicht sulfirt, noch von verdünnten alkalischen Lösungen gelöst wird, so folgt, dass die Körper, welche durch

Schwefelsäure entfernt werden, Verunreinigungen sind, welche der Ein wirkung des übermangansauren Kalis widerstanden haben. Und in der That variiren die Resultate, welche mit der übermangansauren Kalianalyse und der Schwefelsäureanalyse erhalten werden, von 1 bis 8 Proc.

Meister, Lucius und Brüning haben denn auch später einen dem entsprechenden Zusatz zur Luck'schen Analyse gegeben. Das Anthracen, nach obiger Methode behandelt, wird, nachdem es in Anthrachinon übergeführt ist, auf je 1 g des angewandten Anthracens mit 10 g reiner Schwefelsäure behandelt. Man bringt zu diesem Zwecke am besten das Anthrachinon in ein flaches Uhrglas, fügt die Schwefelsäure hinzu und erhitzt im Wasserbade oder besser im Luftbade auf 112°, während 10 Minuten. Man lässt nun abkühlen, wodurch das Anthrachinon auskrystallisirt, verdünnt mit Wasser, kocht, lässt erkalten und filtrirt. Das Filtrum wird mit Wasser bis zur völlig neutralen Reaction, dann mit verdünnter Natronlösung, hierauf wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Zu dem resultirenden Anthrachinon müssen natürlich auch hier die 0,01 g Anthrachinon, welche in der Essigsäure gelöst bleiben, hinzugerechnet werden. Das so erhaltene Anthrachinon soll weder durch Oxydation, noch durch wiederholte Umlösung aus Schwefelsäure an Gewicht verlieren, eine Angabe, welche nach dem oben angegebenen Versuch nicht ganz correct ist, obgleich das so erhaltene Anthrachinon rein sein kann.

Je nach dem Grad der Reinheit bildet das Anthracen grössere oder kleinere tafelförmige Krystalle, welche dem monoklinen System angehören. Wenn vollständig weiss, zeigt es eine prachtvoll blaue Fluorescenz; die geringsten Spuren von Chrysogen verhindern jedoch das Auftreten dieser Erscheinung. Vollständig reines Anthracen ist geschmack- und geruchlos; es ist wenig löslich in Alkohol und Aether, ebensowenig löslich in kaltem Benzol, löslicher in siedendem. Die Löslichkeit in Terpentinöl und anderen Kohlenwasserstoffen ist ziemlich dieselbe, Ligroin aber löst weniger als Benzol. Das Anthracen schmilzt bei 213°, destillirt etwas über 360°, sublimirt aber schon bei 100° in kleinen Blättchen. Mit Pikrinsäure bildet es eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10} + C_6H_3(NO_2)_3O$, welche erhalten wird, wenn das Anthracen in alkoholischer Lösung mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure bei 30° bis 40° behandelt wird. Diese Verbindung bildet rubinrothe Krystalle, welche schon durch Wasser und Alkohol, leichter noch durch Alkalien zersetzt werden. Mit Pikramid bildet es Anthracen-Pikramid, $C_{14}H_{10}$, $C_6H_2(NO_2)_3NH_2$, prachtvolle rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 165° bis 170°. Mit einer Lösung von Dinitroanthrachinon in Benzol bildet es schöne violette Tafeln.

Durch Chlor wird das Anthracen zuerst in Anthracendichlorid, $C_{14}H_{10}Cl_2$, übergeführt, welches aus Aether in gelben schmelzbaren und flüchtigen Nadeln erhalten werden kann und beim Behandeln mit alkoholischem Kali in das Monochloranthracen, $C_{14}H_9Cl$, übergeführt wird.

Durch die Einwirkung von Brom entstehen verschiedene Producte, welche später erwähnt werden. Trockenes Anthracen, mit Salpetersäure behandelt, liefert Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, gleichzeitig aber bildet sich immer Dinitroanthrachinon (Fritzsche's Reagenz oder Oxydinitrophoten).

Mit Schwefelsäure behandelt, bildet es Sulfosäuren, von welchen vorzugsweise die Disulfosäuren auftreten.

Mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° bis 160° erhitzt, geht es zuerst in Anthracendihydrür, $C_{14}H_{10}H_2$, über, welches durch fortgesetzte Einwirkung der Jodwasserstoffsäure in Anthracenhexahydrür, $C_{14}H_{10}H_6$, übergeführt wird.

Wird eine kaltgesättigte Lösung von Anthracen in Benzol dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, so scheiden sich tafelförmige Krystalle von Paraanthracen (Fritzsche's Paraphoten) aus, welche schwer löslich in Benzol, Aether und Alkohol sind. Beim Schmelzen, welches erst bei 244° stattfindet, wird es in Anthracen zurückverwandelt. Das Paraanthracen wird von gewöhnlicher Salpetersäure beim Siedepunkt derselben nicht angegriffen, ebensowenig durch Brom, wenn es in Schwefelkohlenstoff gelöst ist. Es kann also vom Anthracen durch seine grössere Widerstandsfähigkeit gegen gewisse Reagentien unterschieden werden, was auch schon von Fritzsche beobachtet wurde.

Anthracenhydrüre.

Anthracendihydrür, $C_{14}H_{10}H_2$.

Mol.-Gew. 180.

Es ist leicht, aus dem Anthracen einen Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_{12}$, darzustellen, welcher die Eigenschaften eines aromatischen Additionsproducts besitzt und von Gräbe und Liebermann Anthracendihydrür genannt wurde. Derselbe entsteht sowohl bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Anthracen, als bei der Reduction desselben mittels Natriumamalgams in alkoholischer Lösung. Der letztere Weg ist vorzuziehen. Beim Behandeln des Anthracens in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Natronlauge oder mit Zinn- und Salzsäure wird kein Wasserstoff hinzu addirt.

Darstellung mittels Natriumamalgams.

In Alkohol gelöstes Anthracen wird mit Natriumamalgam behandelt, bis eine herausgenommene Probe den richtigen Schmelzpunkt 106° zeigt oder nicht mehr roth wird, wenn es mit Pikrinsäure und Benzol erwärmt wird. Werden grosse Mengen in Arbeit genommen, so ist es nicht nothwendig, soviel Alkohol, als zur vollständigen Lösung des Anthracens

nöthig ist, anzuwenden; wie es gebildet wird, löst sich das Dihydrür in Alkohol auf, da es in demselben viel leichter löslich als Anthracen ist. Zur Bereitung des Dihydrürs wird Anthracen mit ungefähr 10 Theilen 95proc. Alkohol in einem Kolben mit aufrecht stehendem Kühler erwärmt und nach und nach Stücke von Natriumamalgam zugefügt. Es ist nöthig, die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit einer Säure zu neutralisiren, da die Reduction in stark alkalischer Lösung nur sehr langsam vor sich geht.

Zur vollständigen Reduction des Anthracens muss noch 12 bis 24 Stunden, je nach der angewandten Menge Anthracen, erhitzt werden. Die Hauptmenge des Dihydrürs scheidet sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung krystallinisch ab; der in Lösung verbleibende Theil wird durch Abdestillation des Alkohols und Auswaschen mit Wasser erhalten. Das so erhaltene Product schmilzt bei 106°, weitere Reinigung durch Umkrystallisation aus Alkohol ist kaum nöthig.

Darstellung mit Jodwasserstoffsäure.

Anthracen wird 10 bis 12 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr mit $^1/_4$ Theil amorphem Phosphor und 5 Theilen Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° auf 160° bis 170° erhitzt. Beinahe der ganze Phosphor verschwindet und das Anthracen ist in einen Kohlenwasserstoff übergeführt, welcher beim Erkalten erstarrt. Beim Oeffnen des Rohrs entweicht etwas Phosphorwasserstoff, welcher in nur kleinen Mengen entsteht, sobald die oben angegebene Hitze nicht überschritten wird. Der Kohlenwasserstoff wird von der Jodwasserstoffsäure durch Waschen mit Wasser befreit, in Alkohol gelöst und der Ueberschuss von Phosphor durch Filtration entfernt. Durch Umkrystallisation aus Alkohol oder durch Destillation wird der Kohlenwasserstoff rein erhalten.

Das Anthracendihydrür krystallisirt aus Alkohol in farblosen Tafeln, welche oft dem Naphthalin gleichen. Die Krystalle sind kleine, monoklinische Tafeln nach der Basis $c = OP$, begrenzt durch das Prisma $p = \infty P$, und ein hinteres Hemidoma $x = -p\infty$, nach welchem die Krystalle spalten.

Beim Erhitzen schmilzt das Anthracendihydrür bei 106° und beginnt bei derselben Temperatur in farblosen Nadeln zu sublimiren. Bei 305° destillirt es ohne Zersetzung. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, welcher besonders bei erhöhter Temperatur hervortritt. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Es ist leicht flüchtig mit Wasser — selbst schon mit Alkoholdämpfen. Der feste Kohlenwasserstoff fluorescirt nicht, seine Lösungen aber zeigen blaue Fluorescenz. Mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung gemischt, zeigt es keine rothe Färbung und bildet keine dem Anthracen mit Pikrinsäure entsprechende Verbindung.

Die Eigenschaften des Anthracens und seines Dihydrürs differiren hauptsächlich in Betreff des Schmelzpunktes, Siedepunktes und der Löslichkeit.

Wie schon angegeben, kann das Dihydrür ohne Zersetzung destillirt werden; wird es aber durch ein rothglühendes Rohr getrieben, so zersetzt es sich glatt in Anthracen und Wasserstoff. Ebenso wird es bei dünkler Rothgluth zersetzt, genau wie Berthelot es für Naphthalindihydrür nach folgender Formel angiebt:

$$C_{10}H_{10} = C_{10}H_8 + H_2,$$
$$C_{14}H_{12} = C_{14}H_{10} + H_2.$$

Wird Anthracendihydrür im zugeschmolzenen Rohr mit concentrirter Schwefelsäure auf 100°C. erhitzt, so löst es sich auf, beim Oeffnen des Rohrs entweicht schweflige Säure in Strömen. Wird nach nicht zu langem Erhitzen die schwefelsaure Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich allmälig ein Kohlenwasserstoff ab, der nach Umkrystallisation aus Alkohol, sowohl im Schmelzpunkt, als was die übrigen Eigenschaften anbetrifft, mit Anthracen übereinstimmt. Als secundäre Producte erhält man natürlich neben dem Anthracen die Sulfosäure desselben. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Dihydrür ist also eine oxydirende, die addirten zwei Wasserstoffatome treten als Wasser aus und Anthracen wird regenerirt:

$$C_{14}H_{12} + SH_2O_4 = C_{14}H_{10} + 2H_2O + SO_2.$$

Wird zu einem Molecül in Schwefelkohlenstoff gelöstem Anthracendihydrür tropfenweise ein Molecül Brom zugefügt, so entweicht Bromwasserstoff und nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt eine krystallinische Masse, welche durch Behandeln mit Alkohol in eine in demselben lösliche und eine darin unlösliche Verbindung gespalten werden kann. Erstere ist unverändertes, bei 106° schmelzendes Dihydrür, letztere ist bei 219 bis 220° schmelzendes Dibromanthracen. Anthracen wird bei dieser Reaction nicht erhalten. Lässt man 2 Molecüle Brom auf 1 Molecül Dihydrür einwirken, so verläuft die Reaction in derselben Weise, nur wird mehr Dibromanthracen gebildet, am reichlichsten übrigens entsteht letzteres, wenn 3 Molecüle Brom auf 1 Molecül Dihydrür einwirken. Das entstehende Dibromanthracen stimmt in allen Eigenschaften mit dem später zu beschreibenden, aus Anthracen direct dargestellten, überein.

Die Bildung des Dibromanthracens ist nach obigen Versuchen leicht verständlich, namentlich erklärt der letzte Versuch, Einwirkung von 3 Molecülen Brom auf 1 Molecül Dihydrür, den Verlauf der Reaction.

Die addirten Wasserstoffatome des Dihydrürs werden zuerst durch das Brom abgespalten, gleichzeitig aber noch zwei weitere Wasserstoffatome durch Brom ersetzt:

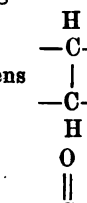
$$C_{14}H_{10}.H_2 + 3Br_2 = C_{14}H_8Br_2 + 4BrH.$$

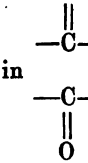
Von Chromsäure wird das Anthracendihydrür leicht oxydirt und in Anthrachinon übergeführt, welches alle Eigenschaften des aus Anthracen entstehenden besitzt. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure liefert Anthracendihydrür Anthrachinon, als Nebenproducte entstehen Nitroderivate des letzteren.

Zur Oxydation des Anthracendihydrürs sind 2 Molecüle Sauerstoff nöthig, welche von dem oxydirenden Agens, Chromsäure oder Salpetersäure, geliefert werden:

$$C_{14}H_{12} + 2O_2 = C_{14}H_8O_2 + 2H_2O.$$

Ein Atom Sauerstoff verbindet sich mit den zwei Atomen addirten Wasserstoffs, während die drei verbleibenden Atome Sauerstoff zur Sprengung der Verbindung zwischen den beiden mittleren Kohlenwasserstoff-

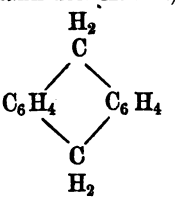
atomen des Anthracens  verwandt werden und diese Gruppe unter

Bildung von Wasser in  verwandeln.

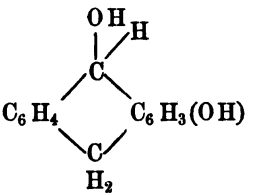
In alkoholischer Lösung kann das Anthracendihydrür nicht weiter von Natriumamalgam reducirt werden. Selbst nach tagelanger Einwirkung werden nur Spuren eines wasserstoffreicheren Products erhalten. Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° wirkt bei 160° ebenfalls nicht weiter ein, bei 200 bis 220° führt es aber das Anthracendihydrür in Anthracenhexahydrür über. Eine alkoholische Jodlösung wirkt beim Kochen nicht auf das Dihydrür ein.

Das Verhalten des Anthracendihydrürs lässt die vollkommene Uebereinstimmung mit dem Verhalten der sogenannten Additionsproducte der aromatischen Reihe nicht verkennen. Bei allen Reactionen des Anthracendihydrürs tritt die charakteristische Erscheinung auf, dass sich immer Verbindungen bilden, die dem wasserstoffärmeren Anthracentypus angehören, was sich den Beobachtungen über Hydrophtalsäure, Hydromellithsäure und Chinasäure anreiht, aus denen bisher nur Substitutionsproducte des Benzols, aber keine einem wasserstoffreicheren Typus angehörende Substanzen erhalten wurden. Die dem Reductionsproduct $C_{14}H_{12}$ gegebene Bezeichnung Anthracendihydrür steht also in Uebereinstimmung mit der Bezeichnung Benzolhexachlorid, $C_6H_6 . Cl_6$, und beruht hiernach die Bildung des Anthracendihydrürs auf einer Ueberführung der doppelten Bindung zweier benachbarter Kohlenstoffatome in eine Einfache, oder auf der Sprengung der Verbindung der die beiden Benzol-

kerne verbindenden Kohlenstoffatome. Letztere Annahme scheint die wahrscheinlichere und würde dann dem Anthracendihydrür die Constitution



zukommen, was in Uebereinstimmung stehen würde, mit der von Liebermann und Topf gemachten Beobachtung, dass das Chinizarin beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure in



übergeht.

Interessant für die Beurtheilung des chemischen Charakters des Anthracendihydrürs ist ein Vergleich desselben mit dem Stilben, welches die gleiche Anzahl Kohlenstoff- und Wasserstoffatome besitzt. Die Structurformel des Stilbens ist nach Limpricht und Schwanert:

$$C_6H_5—CH = CH—C_6H_5,$$

und verhält es sich in vielen Beziehungen dem Aethylen ähnlich. Mit Brom bildet es das dem Aethylenbromid entsprechende Stilbenbromid, während dem Anthracendihydrür durch Brom Wasserstoff entzogen wird. Bei der Oxydation liefert das Stilben Bittermandelöl, $C_6H_5—C\overset{O}{\underset{H}{<}}$, und Benzoësäure, $C_6H_5—C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$, während Anthracendihydrür Anthrachinon liefert.

Anthracenhexahydrür, $C_{14}H_{10}.H_6$.

Mol.-Gew. 184.

Das Anthracenhexahydrür ist das zweite Reductionsproduct, welches bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Anthracen entsteht. Ein Tetrahydrür scheint nicht zu existiren; der Körper, welcher früher von Gräbe und Liebermann als Tetrahydrür beschrieben wurde und dessen Formel der Analyse gemäss $C_{14}H_{14}$ war, stellte sich bei ge-

nauerer Untersuchung als ein Gemisch von Di- und Hexahydrür heraus. Es ist ausserordentlich schwierig, grössere Mengen Hexahydrür darzustellen, da die zugeschmolzenen Rohre durch den freiwerdenden Phosphorwasserstoff fast immer explodiren.

Das beste Ausgangsproduct zur Darstellung des Anthracenhexahydrürs ist das Anthracendihydrür. Dasselbe wird 10 bis 12 Stunden lang mit $^1/_4$ bis $^1/_2$ Theil amorphem Phosphor und 5 Theilen Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) in zugeschmolzenen Röhren auf 200° bis 220° erhitzt. Die Rohre müssen mit grosser Vorsicht geöffnet werden, da immer viel Phosphorwasserstoff gebildet wird. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff wird erst mit Wasser, um die Jodwasserstoffsäure zu entfernen, gewaschen, in Alkohol gelöst und durch Filtration von dem rückständigen Phosphor getrennt. Die nach Verdampfen des Alkohols verbleibende Masse wird zwischen Fliesspapier gepresst, um das Anthracenhexahydrür von den es begleitenden flüssigen Körpern zu befreien. Hierauf wird es einer Destillation unterworfen und der Theil, welcher bei 290° siedet, getrennt aufgefangen. Der so dargestellte Kohlenwasserstoff schmilzt bei 63° und seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_{16}$.

In seinen physikalischen Eigenschaften ähnelt das Hexahydrür sehr dem Anthracendihydrür. Es krystallisirt aus Lösungsmitteln in Blättchen und ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Beim Durchleiten durch glühende Röhren zerfällt es in Anthracen und Wasserstoff. Der Einwirkung von Salpetersäure widersteht es viel besser als das Anthracendihydrür.

Das Anthracenhexahydrür entsteht aus dem Anthracen durch die Ueberführung der doppelten Bindung dreier Paare Kohlenstoffatome in eine einfache, wodurch sechs Atome Wasserstoff aufgenommen werden können.

Bromderivate des Anthracens.

Anderson war der Erste, welcher die Einwirkung des Broms auf Anthracen studirte und zwei Verbindungen beschrieb, welchen er die Formeln $C_{14}H_{10}Br_6$ und $C_{14}H_8Br_4$ gab. Die erstere, welche er durch Einwirkung eines Ueberschusses von Brom auf Anthracen erhielt, betrachtete er als ein Additionsproduct, in dem sechs Atome Brom zu einem Molecül Anthracen hinzuaddirt sein sollten. Aus diesem stellte er die zweite Verbindung durch Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung dar und betrachtete dieselbe als Dibromanthracentetrabromid. Berthelot, welcher kurz darauf die Bildung von Bromwasserstoffsäure bei der Einwirkung von Brom auf Anthracen beobachtete, glaubte zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass diese Bromverbindungen zwei Atome Wasserstoff weniger, als Anderson für die Verbindungen annahm, enthielten. Das Verhalten der erstgenannten Bromverbindung sprach sehr zu Gunsten dieser Ansicht. Ein Additionsproduct mit sechs Atomen

Brom hätte wie Benzolhexachlorür ein Trisubstitutionsproduct liefern müssen, während eine Verbindung entsteht, welche vier Atome Brom enthält. Gräbe und Liebermann haben deshalb die von Anderson beschriebenen Körper nochmals einer eingehenderen Untersuchung unterworfen und durch Experimente gezeigt, dass die von Anderson angegebenen Formeln wirklich zwei Atome Wasserstoff zuviel enthalten. Ausser den oben genannten Verbindungen haben Gräbe und Liebermann noch ein Dibromanthracen und ein Tribromanthracen dargestellt; Monobromanthracen dagegen hat bis jetzt noch nicht erhalten werden können. Aus Anthracen in Schwefelkohlenstoff gelöst, wird bei der Einwirkung von genau ein Molecül auf zwei Atome Brom Dibromanthracen gebildet, während der entsprechende Theil von Anthracen unangegriffen bleibt. Durch Auswaschen mit Alkohol kann das unangegriffene Anthracen von dem in diesem Lösungsmittel nur schwer löslichen Bromderivat getrennt und durch Umkrystallisation aus Alkohol vollständig frei von Brom erhalten werden.

Anthracenmonobromid, $(C_{14}H_{10})_2Br_2$.

Mol.-Gew. 516.

Es bildet sich beim Erhitzen von Anthracendibromid und kann ebenso erhalten werden durch Einwirkung der theoretisch berechneten Mengen Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Anthracen. Es schmilzt bei 100°, löst sich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Eisessig, krystallisirt in langen Nadeln und verbindet sich mit Pikrinsäure.

Anthracendibromid, $C_{14}H_{10}Br_2$.

Mol.-Gew. 338.

Es entsteht durch Behandlung von Anthracen mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff. Es löst sich schwierig in Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aether und krystallisirt in flachen Prismen, welche bei gewöhnlicher Temperatur unter Abgabe von Bromwasserstoffsäure gelb und opak werden.

Dibromanthracen, $C_{14}H_8Br_2$.

Mol.-Gew. 336.

Wie schon oben erwähnt, entsteht dasselbe als Hauptproduct bei der Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Anthracen; es ist das einzige Substitutionsproduct, welches sich unter diesen Umständen bildet; selbst mehr als vier Atome Brom auf ein Molecül An-

thracen vermögen nicht ein höher substituirtes Product zu liefern. Zur Darstellung des Dibromanthracens genügt es, das Anthracen in Schwefelkohlenstoff zu vertheilen und die berechnete Menge Brom nach und nach hinzuzufügen. Der Schwefelkohlenstoff erwärmt sich und in dem Maasse, wie es gebildet wird, löst sich das Dibromanthracen auf. Beim Erkalten scheidet es sich in schönen gelben Nadeln ab, die oft über 1 cm lang werden und durch Umkrystallisation aus Schwefelkohlenstoff oder den Homologen des Benzols rein erhalten werden können. Der Theil des Dibromanthracens, welcher in Lösung bleibt, kann durch Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs erhalten werden.

Es ist wenig löslich in Alkohol und Aether; Benzol löst in der Kälte wenig, reichlicher beim Erhitzen. Es schmilzt bei 221° und sublimirt unzersetzt in langen gelben Nadeln.

Weder alkoholische noch wässerige Alkalilösung wirkt beim Siedepunkt auf das Dibromanthracen ein, erstere aber zersetzt es beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 160° bis 170°. Bromalkali scheidet sich ab und in dem Rohr ist theils in Lösung, theils ungelöst ein Kohlenwasserstoff vorhanden, welcher Anthracen ist. Neben letzterem fanden Gräbe und Liebermann Aldehyd und Essigsäure, so dass man die Reaction folgender Gleichung entsprechend schreiben kann:

$$C_{14}H_8Br_2 + 2KHO + C_2H_6O = C_{14}H_{10} + 2BrK + C_2H_4O_2 + H_2O.$$

Chydenius beobachtete eine ähnliche Reaction; bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Cetylenbromid, $C_{16}H_{30}Br_2$, erhielt er Ceten, $C_{16}H_{32}$. In beiden Fällen liefert der Alkohol die Wasserstoffatome, während er durch das frei werdende Brom zu Essigsäure oxydirt wird.

Anthracen entsteht auch aus dem Dibromanthracen beim Erhitzen mit Kalk oder Natronkalk und ist die Ausbeute an demselben sehr befriedigend. Durch oxydirende Mittel, entweder Salpetersäure oder Chromsäure in essigsaurer Lösung, wird das Dibromanthracen in Anthrachinon übergeführt. In beiden Fällen muss die Erwärmung so lange fortgesetzt werden, als noch Brom entweicht, hierauf wird die Mischung mit Wasser verdünnt, die ausgeschiedene Masse mit Wasser gewaschen, getrocknet und sublimirt, wodurch das Anthrachinon in den charakteristischen gelben Nadeln erhalten wird. Die folgende Gleichung, in welcher der Sauerstoff entweder von der Salpetersäure oder von der Chromsäure erhalten wird, veranschaulicht den Gang der Reaction:

$$C_{14}H_8Br_2 + O_2 = C_{14}H_8O_2 + Br_2.$$

Die beiden Bromatome nehmen also dieselbe Stellung ein, welche im Anthrachinon der Sauerstoff inne hat.

Durch die Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Anthracen wird kein höher bromirtes Product erhalten, im trockenen Zustande aber nimmt das Anthracen mehr Brom auf und verwandelt sich in Dibromanthracentetrabromid.

Isodibromanthracen, $C_6H_4 . C_2H_2 C_6H_2 Br_2$.

Mol.-Gew. 336.

Es wurde von O. Müller durch Reduction des Dibromanthrachinons, welches aus Tetrabromanthracen dargestellt war, erhalten. Zu seiner Darstellung erhitzt man Dibromanthrachinon mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor acht Stunden lang bei 150°, zieht das Reactionsproduct mit Benzol aus und krystallisirt aus Alkohol um. Geht die Temperatur über 150°, so bildet sich neben Anthracen eine bromhaltige Substanz, die möglicherweise Monobromanthracen ist.

Das Isodibromanthracen krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, goldgelben, parallelogrammförmigen Tafeln, die bei 190° bis 192° schmelzen. Es löst sich schwer in Benzol und Alkohol, aber leichter als sein Isomeres. Concentrirte Schwefelsäure löst es leicht zu einer rothbraunen Flüssigkeit, aus welcher es durch Wasser unverändert gefällt wird. Beim Oxydiren liefert es Dibromanthrachinon.

Dibromanthracentetrabromid, $C_{14}H_8Br_2 . Br_4$.

Mol.-Gew. 656.

Diese Verbindung wurde zuerst von Anderson dargestellt, welcher dieselbe als Hexabromanthracen betrachtete. Dass die Formel $C_{14}H_{10}Br_6$, welche dieser Chemiker aufstellte, zwei Atome Wasserstoff zu viel enthält, beweist die directe Bildung aus Dibromanthracen. Nach der von Anderson angegebenen Methode (Einwirkung von Brom bei gewöhnlicher Temperatur und im Dampfzustand auf dünne Schichten Anthracens) verläuft die Darstellung schlecht und die Ausbeute ist gering, da braune schmierige Massen gebildet werden. Die Reaction verläuft am besten, wenn das Anthracen im Zustande der feinsten Vertheilung ist. In jedem Falle entweichen grosse Mengen Bromwasserstoffsäure, wodurch Berthelot zu der Ansicht geführt wurde, dass das Brom nicht nur addirend, sondern auch substituirend auf das Anthracen einwirke. Die Menge Brom, welche zur erfolgreichen Ausführung der Reaction erforderlich ist, spricht ebenfalls zu Gunsten dieser Ansicht; nicht sechs sondern acht Atome sind erforderlich, um die vollständige Ueberführung des Anthracens in Dibromanthracen herbeizuführen. Die Einwirkung des Broms auf Anthracen entspricht folgender Gleichung:

$$C_{14}H_{10} + 8\,Br = C_{14}H_8Br_2Br_4 + 2\,BrH.$$

Einfacher und leichter ist die Darstellung des Dibromanthracentetrabromids aus Dibromanthracen. Letzteres wird auf einer dünnen Glasplatte ausgebreitet und unter einer Glasglocke mit der erforderlichen

Menge Brom in Dampfform (vier Atome Brom auf ein Molecül Dibromanthracen) zusammengebracht. Das Brom wird schnell absorbirt und verschwindet je nach den angewandten Mengen entweder in wenigen Stunden oder im Laufe eines Tages, ohne dass Bromwasserstoffsäure entwickelt wird. Die ursprünglich gelbe Verbindung wird nach der Absorption des Broms fast farblos und enthält nur eine geringe Menge fremder Substanzen. Durch Waschen mit kaltem Aether und Umkrystallisation aus Benzol wird das Dibromanthracentetrabromid rein erhalten.

Es krystallisirt in harten, dicken, farblosen Tafeln, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Alkohol und kaltem Benzol, leichter löslich in letzterem beim Sieden. Es schmilzt unter Zersetzung bei 170° bis 180°. Brom und Bromwasserstoffsäure entweichen und der Rückstand besteht aus reinem Tribromanthracen, welches nach der folgenden Gleichung gebildet wird:

$$C_{14}H_8Br_6 = C_{14}H_7Br_3 + BrH + Br_2.$$

Beim Behandeln mit alkoholischer Natronlösung werden zwei Molecüle Bromwasserstoffsäure entfernt und es hinterbleibt Anderson's Tetrabromanthracen:

$$C_{14}H_8Br_6 + 2KHO = C_{14}H_6Br_4 + 2KBr + 2H_2O.$$

Tribromanthracen, $C_{14}H_7Br_3$.

Mol.-Gew. 415.

Diese Verbindung entsteht aus der vorhergehenden beim Erhitzen auf 200°, bis die Dämpfe von Brom und Bromwasserstoffsäure verschwinden. Das Product wird durch Umkrystallisation aus Benzol gereinigt.

Es krystallisirt wie Dibromanthracen in gelben Nadeln, löst sich wenig in Alkohol, aber leicht in Benzol, wodurch es sich von dem Di- und Tetrabromanthracen unterscheidet. Es schmilzt bei 160° und sublimirt in Nadeln. Im Tribromanthracen sowohl als im Dibromanthracen können zwei Atome Brom durch zwei Atome Sauerstoff vermittels oxydirender Agentien ersetzt werden. Beim Erhitzen mit starker Salpetersäure (1,4 specif. Gew.) oder besser mit Eisessig und Chromsäure entsteht Monobromanthrachinon nach folgender Gleichung:

$$C_{14}H_7Br_3 + O_2 = C_{14}H_7BrO_2 + 2Br.$$

Unter denselben Umständen, unter welchen Dibromanthracen in Dibromanthracentetrabromid übergeführt wird, nimmt auch das Tribromanthracen noch vier Atome Brom auf, doch ist das entstehende Product noch nicht eingehender untersucht worden.

Tetrabromanthracen, $C_{14}H_6Br_4$.

Mol.-Gew. 494.

Zur Darstellung des Tetrabromanthracens wird Dibromanthracentetrabromid mit Alkohol übergossen, im Wasserbade erhitzt und eine concentrirte Lösung von $^1/_4$ bis $^1/_3$ Theil Kalihydrat zugefügt. Die farblose Masse wird sofort gelb und sehr voluminös. In seinen Eigenschaften stimmt es mit Anderson's Tetrabromanthracen überein, mit der einzigen Ausnahme, dass er den Schmelzpunkt zu 238° angiebt, während ihn Gräbe und Liebermann bei 254° fanden. Es ist wenig löslich in Wasser und Aether, Benzol löst es reichlicher, ist aber auch noch kein gutes Lösungsmittel. Hochsiedende Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Xylol und auch Schwefelkohlenstoff, sind die besten Lösungsmittel zur Reinigung.

Wie im Di- und Tribromanthracen werden leicht zwei Atome Brom durch Sauerstoff ersetzt. In Eisessig gelöstes Tetrabromanthracen giebt beim Erhitzen mit Chromsäure Dibromanthrachinon. Salpetersäure von verschiedener Concentration wirkt in derselben Art und verläuft die Oxydation namentlich gut mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4 und chromsaurem Kali. Die folgende Gleichung veranschaulicht die Einwirkung oxydirender Mittel auf Tetrabromanthracen:

$$C_{14}H_6Br_4 + O_2 = C_{14}H_6Br_2O_2 + Br_2.$$

Zwei Bromatome haben dieselbe Stellung wie der Ketonsauerstoff im Anthrachinon, die zwei anderen dagegen entsprechen den beiden Hydroxylen im Alizarin. Diese Bromsubstitutionsproducte zeigen insofern eine wesentliche Abweichung von den Schwefelsäuresubstitutionsproducten, als in letzteren die Schwefelsäurereste immer auf beide Benzolkerne vertheilt sind, während bei Substitution von Brom zuerst der Wasserstoff der die beiden Benzolkerne verbindenden CH-Gruppen ersetzt wird, die später eintretenden Bromatome aber in ein und denselben Benzolkern eintreten. Die Schwefelsäurereste scheinen überhaupt nicht im Stande zu sein, den Wasserstoff der bindenden Kohlenstoffatome zu ersetzen. Auch wenn fünf Bromatome in das Anthracen eintreten, gehen drei in ein und denselben Benzolkern, wie die Darstellung des Purpurins aus Tribromanthracen beweist, ob aber das, was für Brom gilt, auch beim Chlor richtig ist, ist noch nicht erwiesen.

Tetrabromanthracentetrabromid, $C_{14}H_6Br_4Br_4$.

Mol.-Gew. 814.

Es wird erhalten, wenn Tetrabromanthracen mehrere Tage lang der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt wird. Man wäscht das

Rohproduct mit Aether und behandelt den Rückstand mit heissem Schwefelkohlenstoff, der ungefähr 1 Proc. seines Gewichts davon aufnimmt; beim Verdunsten erhält man gut ausgebildete farblose Prismen, die bei ca. 212° schmelzen und sich dabei zersetzen.

Pentabromanthracen, $C_{14}H_5Br_5$.

Mol.-Gew. 573.

Es entsteht aus dem Tetrabromanthracentetrabromid beim Erhitzen auf 230° so lange, bis keine Dämpfe von Brom mehr entweichen. Zur Reinigung löst man das Rohproduct mehrere Male aus Benzol um. Es bildet eine pulverförmige, gelbe, unkrystallinische Masse, die unscharf bei 212° schmilzt. Es ist schwer löslich in Weingeist, Alkohol und Aether, leicht löslich in Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff. Zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt es in moosartigen Formen.

Hexabromanthracen, $C_{14}H_4Br_6$.

Mol.-Gew. 652.

Es entsteht aus dem Tetrabromanthracentetrabromid beim Behandeln mit alkoholischem Natron in der Wärme. Es ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich; am besten krystallisirt man es aus bei 130° bis 160° siedender Naphtha um und erhält es so in seidenglänzenden, goldgelben Nadeln. Es sublimirt in federfahnenähnlichen, gelben Nadeln und schmilzt noch nicht bei 370°. Bromdämpfen ausgesetzt, nimmt es nicht mehr Brom auf. Man kann dieses Hexabromanthracen auch durch Behandeln von Anthracen mit Bromjod erhalten und gelang es Diehl, ausserdem noch das Heptabromanthracen und Octobromanthracen darzustellen. Durch weiter geführte Einwirkung zerfällt das Octobromanthracen nicht in Perbrombenzol und Perbrommethan, während die höher substituirten Chloranthracene diese Zersetzungsproducte liefern.

Isomer mit diesem Hexabromanthracen ist jedenfalls das von Diehl beschriebene. Er erhielt dasselbe, indem er Dibromanthracen mit etwas Jod mischte und nach und nach so lange Brom zusetzte, als noch Bromwasserstoff entwich. Während der ganzen Operation wird im Oelbad am Rückflusskühler erhitzt und die Temperatur des Oelbades auf 120° erhalten. Die braune ungeschmolzene Masse wird zur Entfernung des Broms mit Natronlauge gekocht und der Rückstand mehrere Male aus Chloroform und Toluol umkrystallisirt. Dieses Hexabromanthracen ist unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig, leichter löslich in heissem Benzol, Toluol und Chloroform. Es schmilzt unzersetzt zwischen 310° bis 320° und sublimirt in hellgelben leichten Flocken. Von alkoholischem Kali und von rauchender Salpetersäure wird es nicht angegriffen; Schwefelsäure löst es beim Erwärmen mit gelber Farbe auf, aus dieser Lösung aber

scheidet auch nach längerem Kochen Wasser das unveränderte Hexabromanthracen aus. Mit Chromkali und Eisessig liefert es Tetrabromanthrachinon.

Heptabromanthracen, $C_{14}H_3Br_7$.

Mol.-Gew. 731.

Es wird erhalten, wenn Dibromanthracen im zugeschmolzenen Rohr mit Jod und Brom längere Zeit auf 200° erhitzt wird. Die hellgelbe Reactionsmasse wird zur Entfernung des Jods und überschüssigen Broms gelinde erwärmt und mit Kalilauge ausgekocht. Das rückbleibende gelbe Pulver giebt beim Sublimiren schön gelb gefärbte Nadeln. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform und abermaliges Sublimiren werden dieselben gereinigt.

Es ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol unlöslich, in Toluol wenig löslich, am reichlichsten löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Es sublimirt in leichten, büschelförmig vereinigten Nadeln und schmilzt noch nicht bei 350°. Die Ueberführung in Pentabromanthrachinon gelingt nur schwierig.

Octobromanthracen, $C_{14}H_2Br_8$.

Mol.-Gew. 810.

Bromjod wirkt auf Heptabromanthracen bei 300° nicht ein, wird dagegen während acht Tagen die Temperatur auf 360° gesteigert, so wird noch ein Bromatom aufgenommen und Octobromanthracen gebildet. Der schwarze, dickflüssige Röhreninhalt wird von Brom und Jod befreit und mit Chloroform ausgekocht. Hierdurch löst sich das noch vorhandene Heptabromanthracen zuerst auf und es bleibt eine schwarze, krystallinische Substanz zurück; diese in heissem Nitrobenzol, Ligroin oder Anilin gelöst, fällt beim Erkalten als Pulver aus. Durch Sublimation erhält man daraus dunkelgelbe Nadeln. Es ist in allen bekannten Lösungsmitteln sehr wenig löslich, selbst siedendes Nitrobenzol und Anilin lösen es nur wenig. — Ein Perbromanthracen will Filleti durch Erhitzen von Cinchonin mit Brom erhalten haben.

Anthracendichlorid, $C_{14}H_{10}Cl_2$.

Mol.-Gew. 249.

Es scheidet sich als weisser Niederschlag ab, wenn in eine einprocentige Lösung von Anthracen in Schwefelkohlenstoff, die auf 0° abgekühlt

ist, Chlor eingeleitet wird. Es ist eine sehr unstabile Verbindung, löst sich schwer in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Beim Erhitzen liefert es Monochloranthracen.

Monochloranthracen, $C_{14}H_9Cl$.

Mol.-Gew. 212,5.

Es entsteht beim Erhitzen des Anthracendichlorids, krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, flachen Nadeln und schmilzt bei 103°, löst sich leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol, weniger in Eisessig. Seine Verbindung mit Pikrinsäure krystallisirt in prachtvollen scharlachrothen Nadeln.

Dichloranthracen, $C_{14}H_8Cl_2$.

Mol.-Gew. 247.

Es entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf trocknes Anthracen bei einer Temperatur von 100°, oder, wenn auch langsamer, wenn Anthracen lange Zeit einer Chloratmosphäre ausgesetzt wird. Auch in Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig vertheilt und in der Kälte mit Chlor behandelt, bildet es sich leicht. Es wurde zuerst von Laurent hergestellt, dessen Analysen genau zu der Formel $C_{14}H_8Cl_2$ stimmen, wenn sie mit Zugrundelegung des richtigen Atomgewichts des Kohlenstoffs umgerechnet werden.

Zur Darstellung im Grossen, wie es zur Bereitung des Isopurpurins und Flavopurpurins nöthig ist, breitet man gröblich gepulvertes Anthracen in dünnen Schichten in Bleikästen aus und leitet einen schnellen Chlorstrom darüber hinweg, während der Kasten selbst von aussen mit Dampf erwärmt wird. Das anzuwendende Anthracen soll möglichst wenig hochsiedende Kohlenwasserstoffe, Chrysen, Pyren etc., enthalten und wählt man deshalb, wo es möglich ist, den Theil des Rohanthracens, welcher bei der Destillation des Theers zuerst übergeht. Wo man diese Wahl nicht treffen kann, bedient man sich zum Reinigen des Anthracens der bei Anthracen angegebenen Methode der Destillation mit Kali und Kalk. Im Allgemeinen soll das Anthracen nicht mehr als 45 Proc. Reinanthracen enthalten. Sobald das Chlor in den Apparat eintritt, wird das Anthracen weich und schmilzt mit der Zeit zu einer dünnflüssigen, schwarzen Masse. Ist die Einwirkung des Chlors beendet, so fügt man zu der flüssigen Masse eine geringe Menge hochsiedender Naphtha und lässt erkalten, wobei sich das Dichloranthracen als grosse gelbe Krystalle ausscheidet. Zur Beurtheilung des Endes der Reaction kann man sich verschiedener Wege bedienen. Entweder man wendet die berechnete Menge Chlor an oder man nimmt von Zeit zu Zeit Muster, lässt erkalten

und prüft unter dem Mikroskop. Ist noch Anthracen vorhanden, so erhält man neben den gelben Nadeln des Dichloranthracens weisse Blättchen von Anthracen; besonders scharf wird diese mikroskopische Analyse, wenn man das Gemisch im polarisirten Licht betrachtet. Bei Gegenwart von Anthracen bemerkt man alsdann neben den in allen Regenbogenfarben schimmernden Nadeln des Dichloranthracens prachtvoll blaue Blättchen von Anthracen.

Das rohe, mit Naphtha und chlorhaltigen Verunreinigungen gemengte Dichloranthracen wird durch Filterpressen gepresst, hierauf nochmals mit Naphtha angerührt erst durch Filterpressen getrieben und schliesslich hydraulisch gepresst. Nach dem Trocknen stellt es eine gelbe, krystallinische, zerreibliche Masse dar. Das in den Abpresslaugen enthaltene Anthracen und Dichloranthracen kann man durch Versetzen dieser Laugen mit Kalk und Destillation aus eisernen Retorten gewinnen, allein die Ausleute lässt viel zu wünschen übrig.

Einfacher und glatter ist die Chlorürung des Anthracens in Nitrobenzol. Man kann hierbei Anthracen von beliebig hohem Reingehalt anwenden, wodurch man die Bildung der grossen Mengen lästiger Nebenproducte vermeidet und den ganzen Gang der Operation besser beobachten kann. Einige Vorsichtsmaassregeln müssen jedoch beobachtet werden, da sonst der ganze Process in anderer Art verläuft und womöglich gar kein Dichloranthracen entsteht. Das Nitrobenzol muss völlig trocken sein und auch das Chlor getrocknet werden, da, wenn Feuchtigkeit zugegen ist, Anthrachinon gebildet wird. Ferner darf nicht erwärmt werden, da bei etwa 100° mehr Chlor aufgenommen wird und sich ein Additionsproduct bildet (Dichloranthracentetrachlorid?). Erwärmt man nämlich Anthracen mit Nitrobenzol im Wasserbad und leitet längere Zeit Chlor ein, so setzen sich beim Erkalten harte Krystalle ab, die beim Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Benzol völlig weiss werden, beim Trocknen verwittern, bei 183° bis 185° unter Abgabe von Chlor schmelzen, mit alkoholischem Kali gelb werden und sich überhaupt wie ein Additionsproduct verhalten.

Leitet man dagegen Chlor in das kalte Gemisch von Nitrobenzol und Anthracen, so erwärmt sich ersteres nach und nach wenig, letzteres löst sich auf, scheidet sich aber in dem Maasse als es gebildet wird krystallinisch ab. Nachdem hinreichend Chlor eingeleitet ist, lässt man einige Zeit stehen, fügt etwas Alkohol hinzu, wodurch noch ein weiterer Theil Dichloranthracen ausgefällt wird, und filtrirt das ausgeschiedene Dichloranthracen ab. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol erhält man es rein.

Das Dichloranthracen krystallisirt in langen, gelben, glänzenden Nadeln, welche bei 209° schmelzen; in Benzol ist es leicht löslich, weniger in Alkohol und Aether. Die Lösungen, namentlich die alkoholische, besitzen prachtvoll blaue Fluorescenz. Es sublimirt in kleinen, gelben Nadeln und wird durch alkoholische Kalilösung nicht verändert, wodurch

es sich vom Anthracendichlorid, welches sich, wie schon Anderson beobachtete, hierbei in Monochloranthracen verwandelt. Oxydirende Mittel oxydiren es zu Anthrachinon. Letztere Verbindung entsteht auch, wenn man Dichloranthracen in Nitrobenzol vertheilt und in dieses Gemisch salpetrige Säure einleitet, während man auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Anthrachinon in schwach gelblich gefärbten Nadeln ab. Mit Pikrinsäure bildet es eine rothe krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung:

$$C_{14}H_8Cl_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Dichloranthracendichlorid, $C_{14}H_8Cl_2 . Cl_2$.

Mol.-Gew. 318.

Leitet man einen Chlorstrom durch eine Lösung von Anthracen in Chloroform, so erwärmt sich die Masse unter Bildung von Salzsäure und wird plötzlich dickflüssig, herrührend von sich bildendem Dichloranthracen. Lässt man nun das Chlor weiter einwirken, indem man, um ein Verstopfen des Rohres zu verhindern, öfter umschüttelt, so löst sich wieder Alles zur klaren Flüssigkeit und es ist eine Verbindung entstanden, welche auch bei weiterem Einleiten von Chlor nicht mehr verändert wird. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms bleibt eine gelbliche Krystallmasse zurück, welche, um sie von anhaftendem Oel zu befreien, mit Aether gewaschen wird.

Man erhält so vollkommen farblose Krystalle, die aus Chloroform beim Verdunsten in gut ausgebildeten wasserklaren Prismen anschiessen. Natürlich kann man zur Darstellung dieses Körpers auch direct Dichloranthracen anwenden.

Das Dichloranthracendichlorid schmilzt bei 149° bis 150°, ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Aether.

Im Oelbad auf 170° erhitzt, entwickelt es grosse Mengen Salzsäure, Chlor tritt dabei nur in sehr unbedeutender Menge auf. Das Hauptproduct ist Trichloranthracen, welches nach folgender Gleichung entsteht:

$$C_{14}H_8Cl_2 . Cl_2 = C_{14}H_7Cl_3 + HCl,$$

während die geringe Menge Chlor von einer Nebenreaction herrührt, nach der Gleichung:

$$C_{14}H_8Cl_2 . Cl_2 = C_{14}H_8Cl_2 + 2Cl.$$

In der That erhält man beim Umkrystallisiren des Trichloranthracens in den Mutterlaugen immer etwas Dichloranthracen. Dieselbe Zersetzung erfährt das Dichloranthracendichlorid bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, auch im zugeschmolzenen Rohre und selbst, wenn man durch Herstellung einer Salzsäureatmosphäre in demselben der Dissociation entgegenzutreten sucht. Die so beschickten Rohre explodiren freiwillig durch den Druck der bei der Reaction freiwerdenden Salzsäure.

Dichloranthracentetrachlorid, $C_{14}H_8Cl_2.Cl_4$.

Mol.-Gew. 389.

Es wird erhalten, wenn man Chlor auf Anthracen erst in der Kälte, schliesslich im Oelbad bei 230° einwirken lässt, bis das Chlor unabsorbirt entweicht. Die Reinigung gelingt schwierig, am besten ist es, die Lösung in Toluol oder Benzol mit Thierkohle durch Kochen zu entfärben und die so erhaltenen Krystalle aus Eisessig umzukrystallisiren. Der Körper ist nicht sublimirbar, schmilzt unter Zersetzung bei 141° bis 145°. Mit alkoholischer Kalilösung liefert es Tetrachloranthracen.

Dichloranthracentetrabromid, $C_{14}H_8Cl_2.Br_4$.

Mol.-Gew. 638.

Es bildet sich, wenn Dichloranthracen längere Zeit Bromdämpfen ausgesetzt wird.

Es ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Aether. Aus Benzol erhält man es in weissen, atlasglänzenden Nadeln, die bei 166° schmelzen. Erhitzt man Dichloranthracentetrabromid längere Zeit im Oelbad auf 180° bis 190°, so entweicht 1 Molecül Brom und 1 Molecül Bromwasserstoff, und es bildet sich Dichlormonobromanthracen:

$$C_{14}H_8Cl_2.Br_4 = C_{14}H_7Br.Cl_2 + Br_2 + HBr.$$

Kocht man dagegen Dichloranthracentetrabromid mit alkoholischem Kali, so entsteht Dichlordibromanthracen:

$$C_{14}H_8Cl_2.Br_4 + 2KOH = C_{14}H_6Cl_2.Br_2 + 2KBr + 2H_2O.$$

Dichlormonobromanthracen, $C_{14}H_7Br.Cl_2$.

Mol.-Gew. 326.

Es krystallisirt aus Benzol in kleinen, grünlichgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 168°, die leicht in Benzol und Chloroform löslich sind.

Dichlordibromanthracen, $C_{14}H_6Br_2.Cl_2$.

Mol.-Gew. 405.

Krystallisirt aus Benzol in kleinen, gelben Nädelchen, die sublimirt bei 251° bis 252° schmelzen, leicht in Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig löslich sind.

Beim Behandeln mit Salpetersäure liefern das Dichlormonobrom- resp. Dichlordibromanthracen Monobrom- resp. Dibromanthrachinon, jedoch geht die Oxydation entsprechend der festen Bindung des Chlors langsam vor sich.

Trichloranthracen, $C_{14}H_7Cl_3$.

Mol.-Gew. 281,5.

Diese Verbindung entsteht durch Einwirken von Phosphorpentachlorid auf Anthrachinon, und stimmt vollständig mit der bei dem Trichlorchinon und Trichlornaphthochinon beobachteten überein. Die Bildung des Trichloranthracens entspricht den beiden folgenden Gleichungen, worin zuerst die beiden Atome Sauerstoff gegen Chlor ausgetauscht werden, während das in Freiheit gesetzte Chlor gleichzeitig substituirend einwirkt:

$$C_{14}H_8O_2 + 2PCl_5 = C_{14}H_8Cl_2 + Cl_2 + 2POCl_3,$$
$$C_{14}H_8Cl_2 + 2Cl = C_{14}H_7Cl_3 + ClH.$$

Diese Reaction ist jedoch nicht so einfach, wie bei den Chinonen des Benzols und Naphthalins, da ein Theil des Phosphorchlorids Chlor abgiebt, welches substituirend wirkt, und weshalb stets höher chlorürte Producte das Trichloranthracen begleiten.

Zur Darstellung des Trichloranthracens bedient man sich zweckmässig des folgenden Weges. Anthrachinon wird mehrere Stunden lang auf 190° bis 200° im zugeschmolzenen Rohr mit zwei Molecülen Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres beobachtet man starken Druck, und es entweichen Ströme von Salzsäure. Der Rohrinhalt wird mit Wasser behandelt, und der darin unlösliche Theil aus Alkohol umkrystallisirt.

Nach einer anderen, von Schwarzer angegebenen Methode erhitzt man Dichloranthracendichlorid im Oelbad auf 170°, wodurch sich ebenfalls Trichloranthracen bildet. Es bildet gelbe Nadeln, welche ohne Zersetzung sublimirt werden können, von Alkohol oder wässeriger Kalilösung nicht angegriffen werden, und bei 162° bis 163° schmelzen. Es löst sich schwierig in Alkohol und Aether, leicht in Benzol, die alkoholische Lösung zeigt eine prachtvolle blaue Fluorescenz. Mit Salpetersäure scheint es nicht in Monochloranthrachinon übergeführt zu werden (?) (Schwarzer).

Tetrachloranthracen, $C_{14}H_6Cl_4$.

Mol.-Gew. 316.

Wird über auf 170° bis 180° erhitztes Anthracen Chlor geleitet, so entweichen grosse Mengen Salzsäure, und die Masse schmilzt. Das

erhaltene Product, welches beim Erkalten teigförmig wird, ist wahrscheinlich Dichloranthracentetrachlorid (?) und ist schwierig zu reinigen. Gräbe und Liebermann behandelten es deshalb direct mit alkoholischem Kali, und krystallisirten das erhaltene Product aus Benzol um. Durch Analyse gelangten sie zu der Formel $C_{14}H_6Cl_4$.

Aus Benzol krystallisirt das Tetrachloranthracen in goldgelben, sternförmig vereinigten Nadeln. Es ist wenig löslich in Alkohol, etwas reichlicher löslich in heissem Benzol, wenig in kaltem. Sein Schmelzpunkt liegt bei 220°.

Oxydirende Mittel verwandeln es in Dichloranthrachinon.

Hexachloranthracen, $C_{14}H_4Cl_6$.

Mol.-Gew. 385.

Es wurde von Diehl auf verschiedene Art erhalten, einestheils durch Einwirkung von Chlor auf Anthracen bei 260°, anderentheils durch Einwirkung von Perchlorantimon auf Anthracen. Bei Einwirkung von Chlor wird das Meiste verkohlt, und nur durch Sublimation gelingt es, einige Nadeln vom Schmelzpunkt 320° bis 330° zu erhalten. Bessere Resultate giebt Perchlorantimon. Wird Dichloranthracentetrachlorid mit Pentachlorantimon angerührt, so tritt schon in der Kälte eine äusserst heftige Reaction ein, wobei die Masse schwarz und teigig wird. Man erhitzt nun noch einige Zeit im Oelbad auf 180° bis 200°, bis gelbe Nadeln zu sublimiren beginnen, entfernt die Antimonverbindungen durch Auskochen mit Salzsäure und sublimirt.

Wird Perchlorantimon auf Anthracen einwirken gelassen, und nachdem die erste Reaction vorüber ist, noch 1 bis 2 Tage im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt, so erhält man nach dem Ausziehen mit Salzsäure und Sublimation ebenfalls Hexachloranthracen.

Ferner entsteht es, wenn Anthracen oder Dichloranthracentetrachlorid mit Chlorjod im zugeschmolzenen Rohr auf 250° erhitzt werden. Die Masse wird bei längerer Einwirkung krystallinisch. Zur Reinigung versetzt man am besten die heisse Lösung in Benzol mit Bleiacetat und leitet Schwefelwasserstoff ein. Die nach dem Abfiltriren vom Schwefelblei erhaltene hellgelbe Lösung liefert beim Eindampfen kleine leichte mikroskopische Krystalle.

Das Hexachloranthracen schmilzt bei 320° bis 330°, sublimirt aber schon unter dieser Temperatur. In Alkohol, Aether, Eisessig und kaltem Benzol ist es unlöslich, leichter löslich in heissem Benzol, Toluol und Chloroform, am leichtesten in Nitrobenzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Alkoholisches Kali greift es auch bei längerem Kochen nicht an; ebenso beständig ist es gegen Salpetersäure. Schwefelsäure löst es mit hellgelber Farbe, bei längerem Kochen wird die Farbe dunkel. Durch Chromsäure wird es zu Tetrachloranthrachinon oxydirt.

Heptachloranthracen, $C_{14}H_3Cl_7$.

Mol.-Gew. 416,5.

Es entsteht durch Einwirken von Antimonperchlorid auf Anthracen und Dichloranthracentetrachlorid bei 260°, und wird aus der Reactionsmasse durch Auskochen mit Salzsäure und Sublimation des Rückstandes erhalten, oder indem man zuerst die Antimonverbindungen entfernt, den Rückstand mit heissem Toluol oder Chloroform auslaugt, und die braune Lösung mit Alkohol fällt; durch vier- bis fünfmaliges Wiederholen dieser Operation erhält man den Körper rein.

Das Heptachloranthracen ist dem Hexachloranthracen sehr ähnlich; es sublimirt unzersetzt in kleinen, gelben Nadeln, schmilzt über 350°. In Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol ist es unlöslich; heisses Toluol oder Chloroform lösen es ziemlich reichlich. Am reichlichsten löst es sich in Nitrobenzol und Ligroin. Schwefelsäure löst es mit grünlichgelber Farbe; beim Kochen bleibt diese Lösung unverändert. Rauchende Salpetersäure wirkt nur sehr schwierig auf das Heptachloranthracen ein.

Octochloranthracen, $C_{14}H_2Cl_8$.

Mol.-Gew. 454.

Es wird erhalten durch Einwirkung von Perchlorantimon auf Anthracen oder eines seiner Chlorderivate bei 275° bis 280°. Als Nebenproducte erhält man Perchlormethan und Perchlorbenzol, welche durch Auskochen mit Benzol entfernt werden. Der vom Benzol ungelöst gelassene Rückstand wird direct der Sublimation unterworfen, die federartigen Krystalle mit heissem Benzol abgewaschen und nochmals sublimirt.

Das Octochloranthracen ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, nur Nitrobenzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff lösen es etwas; aus keinem dieser Lösungsmittel kann es jedoch krystallisirt erhalten werden. Sein Schmelzpunkt liegt über 350°.

Dichloranthracenmonosulfosäure, $C_{14}H_8Cl_2SO_3$.

Dichloranthracendisulfosäure, $C_{14}H_8Cl_2 2SO_3$.

Mol.-Gew. 327 resp. 407.

Dichloranthracen löst sich allmälig in rauchender Schwefelsäure, und die grüne Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser gelb. Das so

erhaltene Product enthält Dichloranthracendisulfosäure und wahrscheinlich auch Dichloranthracenmonosulfosäure, doch hat Perkin die Gegenwart der letzteren nicht bestimmt nachgewiesen.

Dichloranthracendisulfosäure ist gelb oder orange, löst sich leicht in Wasser, und diese Lösung ist stark fluorescirend. Die Säure ist zweibasisch und bildet Salze von der allgemeinen Formel: $C_{14}H_6M_2Cl_2 2SO_3$, von welchen Salzen einige nur schwierig in Wasser mit gelber oder orangener Farbe löslich sind.

Dibromanthracen löst sich ebenfalls in rauchender Schwefelsäure mit grüner Farbe und liefert Verbindungen, welche in ihrem Verhalten und in ihrer Constitution den unter gleichen Verhältnissen aus Dichloranthracen gebildeten analog sind.

Wenn die Chlor-, Dichlor- oder Bromsulfosäuren oxydirenden Agentien ausgesetzt werden, vertauschen sie ihr Chlor oder Brom gegen Sauerstoff und werden in Anthrachinondisulfosäure übergeführt:

$$C_{14}H_8Cl_2 2SO_3 + O_2 = C_{14}H_8O_2 2SO_3 + Cl_2.$$

Die Beendigung der Reaction wird leicht am Verschwinden der Fluorescenz erkannt.

Wenn Dichlor- oder Dibromanthracen mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure behandelt werden, und die Temperatur nach und nach erhöht wird, entstehen zuerst die betreffenden Anthracensulfosäuren, welche hierauf in die Anthrachinondisulfosäuren übergehen. Der Vorgang wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$C_{14}H_8Cl_2 + 2H_2SO_4 = C_{14}H_8Cl_2 2SO_3 + 2H_2O,$$

$$C_{14}H_8Cl_2 2SO_3 + H_2SO_4 = C_{14}H_8O_2 2SO_3 + 2HCl + SO_2,$$

oder im Fall Dibromanthracen angewandt wurde:

$$C_{14}H_8Br_2 + 2H_2SO_4 = C_{14}H_8Br_2 2SO_3 + 2H_2O,$$

$$C_{14}H_8Br_2 2SO_3 + 2H_2SO_4 = C_{14}H_8O_2 2SO_3 + Br_2 + 2SO_2 + 2H_2O.$$

Anthracenmonosulfosäuren, $C_{14}H_9SO_3H$.

Mol.-Gew. 258.

Diese Säuren wurden von C. Lincke beim Erhitzen von einem Theil Anthracen mit drei Theilen Schwefelsäure erhalten. Es bilden sich hierbei zwei isomere Sulfosäuren, welche durch ihre Bleisalze getrennt werden können.

α-Anthracenmonosulfosäure.

Sie bildet gelbe Tafeln oder Säulen, ist etwas löslich in heissem Wasser, aber nicht viel mehr als in kaltem. Sie ist luftbeständig, und ihr Bleisalz $[(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + 4H_2O]$ krystallisirt in gelben Blätt-

chen, löst sich leicht in heissem Wasser, weniger reichlich in kaltem. Das Barytsalz, mit $6\,H_2O$, bildet gelbe Nadeln, und ist in Wasser leichter löslich als das Bleisalz. Das Natronsalz krystallisirt in mikroskopischen Tafeln und ist in Wasser leicht löslich, aber wie das Bleisalz reichlicher in heissem als in kaltem.

β-Anthracenmonosulfosäure.

Sie bildet lange, prachtvoll gelbe Säulen, und ist selbst in heissem Wasser schwer löslich. Das Barytsalz mit $7\,H_2O$ ist etwas löslicher als das Kalksalz, und scheidet sich aus der gesättigten wässerigen Lösung in glänzenden Tafeln von schwachgelber Farbe aus. Das Natronsalz krystallisirt in schönen langen, gelblichen Säulen, ist wenig in kaltem, reichlicher löslich in heissem Wasser.

Anthracendisulfosäuren, $C_{14}H_8\,2\,SO_3H$.

Mol.-Gew. 338.

Zur Darstellung der Disulfosäuren erhitzt man einen Theil Anthracen mit drei Theilen Schwefelsäure auf dem Wasserbade, und zwar je nachdem man vorwiegend die eine der beiden Isomeren erhalten will, gelinde oder zum Kochen. Beide zugleich entstehen, wenn auf dem kochenden Wasserbade ein Theil Anthracen mit drei Theilen Schwefelsäure erwärmt wird, bis etwa die Hälfte des Anthracens in Lösung gegangen ist. Verwandelt man alsdann die Säuren in die betreffenden Bleisalze, wobei man einen Ueberschuss von Bleicarbonat zu vermeiden hat, so scheidet sich zuerst das α-anthracendisulfosaure Blei ab, während erst nach weiterer Concentration das Bleisalz der β-Anthracendisulfosäure ziemlich plötzlich abgeschieden wird. Letztere entsteht hierbei vorwiegend.

Die beiden Sulfosäuren unterscheiden sich am besten durch ihre Natronsalze, welche man erhält durch Digestion der Bleisalze mit überschüssigem, kohlensaurem Natron. Das Natriumsalz der α-Säure ist in überschüssiger Sodalösung schwer löslich, und krystallisirt beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung in grossen, schönen, langgestreckten und dadurch fast nadelförmig erscheinenden, citronengelben Blättern, während das leichter lösliche Natronsalz der β-Säure erst beim Eindampfen der Lösung in fast weissen, silberglänzenden, sehr kleinen Blättchen erhalten wird.

α-Anthracendisulfosaures Natron, $C_{14}H_8(SO_3Na)_2 + 4\,H_2O$.

Mol.-Gew. 454.

Es bildet citronengelbe Nadeln oder Säulen.

α-Anthracendisulfosaures Kali, $C_{14}H_8(SO_3K)_2 + H_2O$.

Mol.-Gew. 432.

Es bildet schwach gelbliche, silberglänzende Schuppen.

α-Anthracendisulfosaurer Kalk, $C_{14}H_8(SO_3)_2Ca + 5H_2O$.

Mol.-Gew. 466.

Es fällt aus der Lösung der Alkalisalze durch Chlorcalcium in weissen Nadeln, in kochendem Wasser ist es fast unlöslich.

α-Anthracendisulfosaurer Baryt, $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba + 4H_2O$.

Mol.-Gew. 545.

Es bildet weisse, schwer lösliche Nadeln.

Die Kalischmelze der Sulfosäure erfordert eine ziemlich hohe Temperatur. Bei ungenügendem Schmelzen bildet sich ein, zwar durch Säuren fällbares, aber beim Auswaschen wieder in Lösung gehendes Zwischenproduct von der Zusammensetzung $C_{14}H_8.OH.SO_3H$. Seine Bildung vermeidet man, wenn man die fünffache Menge des Natriumsalzes an Kali anwendet und die Schmelze bis zur Wiederverflüssigung der dickgewordenen Masse erhitzt. Obwohl sie hierbei schwarz wird, findet doch keine Verkohlung statt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze nicht in Wasser gelöst, sondern in der Silberschale direct mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Das Dioxyanthracen scheidet sich dabei in schweren, hellgelben Flocken reichlich aus.

β-Anthracendisulfosaures Natron, $C_{14}H_8(SO_3Na)_2 + 3H_2O$.

Mol.-Gew. 436.

Es bildet silberglänzende, weisse bis ledergelbe Blättchen, ist in Wasser sehr leicht löslich, und besitzt namentlich in verdünnter Lösung eine sehr stark blaue Fluorescenz.

β-Anthracendisulfosaurer Kalk, $C_{14}H_8(SO_3)_2Ca + 3H_2O$.

Mol.-Gew. 430.

Es gleicht dem α-sulfosauren Kalksalz, ist aber weit löslicher als jenes.

β-Anthracendisulfosaurer Baryt, $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba + 4H_2O$.

Mol.-Gew. 545.

Es fällt aus den nicht zu verdünnten Lösungen des Natriumsalzes beim Versetzen mit Chlorbaryum aus und bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen, die beim Trocknen bei 170° gelblich werden.

β-Anthracendisulfosaures Blei, $C_{14}H_8(SO_3)_2Pb$.

Mol.-Gew. 543.

Es bildet einen gelblichweissen, krystallinischen Niederschlag, und ist, einmal abgeschieden, in Wasser nur sehr schwer löslich. Beim Behandeln dieses Salzes mit H_2S entsteht die freie Säure, welche durch Eindampfen des Filtrats vom Schwefelblei als mikroskopische Nadeln erhalten wird.

α-Anthrol, $C_{14}H_9OH$.

Mol.-Gew. 194.

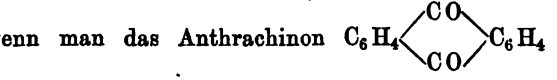
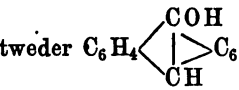
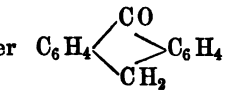
Es entsteht aus der α-Anthracenmonosulfosäure beim Schmelzen mit Alkali. Es krystallisirt in glänzenden, hellgelben Nadeln, manchmal auch in Blättchen, ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, weniger reichlich in Chloroform, unlöslich in Wasser. In Alkalien löst es sich leicht und wird bei Luftabschluss durch Säuren unverändert abgeschieden. Bei Gegenwart von Luft wird es aber in alkalischer Lösung zu einer dunkelbraunen Substanz oxydirt. Bei 250° wird es bei vorhergehendem Schmelzen zersetzt. Mit Brom giebt es einen flockigen Niederschlag, und mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine Sulfosäure.

β-Anthrol, $C_{14}H_9OH$.

Mol.-Gew. 194.

Es bildet gelbe Säulen, und ist weniger löslich in Aether und Alkohol, als das α-Anthrol. Eine alkalische Lösung giebt beim Erhitzen eine dunkelgrüne Substanz. Das β-Anthrol zersetzt sich unterhalb seines Schmelzpunktes. Mit Brom bildet es ein Bromsubstitutionsproduct, mit Schwefelsäure eine Sulfosäure.

Ein isomeres Anthrol wurde von Liebermann und Topf dargestellt. Sie erhielten es, indem sie 20 g Anthrachinon, 80 g Jodwasserstoff mit 4 g Phosphor circa 1/4 Stunde erhitzten. Die erhaltene Masse wird durch gutes Auswaschen vom Jodwasserstoff befreit und vom Rest

des zurückbleibenden Phosphors durch Alkohol getrennt. Aus letzterem erhält man beim Erkalten gelbliche Nadeln, die mehrmals aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt werden. Die Verbindung ist alsdann fast rein; um sie jedoch von den Spuren Anthrachinons und von Kohlenwasserstoffen, die durch weitergehende Reduction entstanden sind, zu trennen, wird sie in kochendem, verdünntem Alkali gelöst und schnell durch ein Faltenfilter in überschüssige Salzsäure filtrirt. Aus concentrirten Lösungen fällt dabei die Verbindung in schön citronengelben, aus verdünnteren in helleren Flocken aus, die aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die Analyse ergab die Formel $C_{14}H_{10}O$, wonach die Structurformel, wenn man das Anthrachinon  schreibt, entweder  oder  sein kann.

Da mit Essigsäureanhydrid eine bei 126° bis 131° schmelzende, in hellgelben Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{14}H_9O(C_2H_3O)$ entsteht, so muss die erstere Formel angenommen werden. Bei der Reduction mit Zinkstaub giebt die Verbindung Anthracen, bei der Oxydation mit Salpeter- oder Chromsäure in Eisessig entsteht reines Anthrachinon. Mit rauchender Salpetersäure erhält man bei guter Abkühlung ein in Nadeln krystallisirendes Nitroproduct. Alkalische Flüssigkeiten lösen Anthranol in der Kälte kaum, beim Kochen stark mit gelber Farbe. Die Lösung ist wegen der leichten Oxydirbarkeit des Anthranols in alkalischer Lösung nie ganz vollständig; beim längeren Kochen der alkalischen Lösung entfärbt sie sich aus demselben Grunde vollständig unter Abscheidung eines zum Theil aus Anthrachinon bestehenden Niederschlags. Der Schmelzpunkt des Anthranols liegt unscharf zwischen 163° bis 170°C. Wahrscheinlich zersetzt sich die Verbindung schon bei der Schmelzhitze etwas; bei höherem Erhitzen färbt sie sich zuerst grün und verkohlt dann, ohne zu sublimiren.

Mit dem von Lincke beschriebenen Anthrol hat dieses Anthranol keine Aehnlichkeit, da jenes das richtige Phenol des Anthracens ist, dieses aber durch Umwandlung der Ketongruppe entstanden ist.

Anthracenhydrürmonosulfosäure, $C_{14}H_{12}SO_3$.

Mol.-Gew. 260.

Sie entsteht, wenn anthrachinonmonosulfosaures Natron mit Jodwasserstoffsäure (specif. Gew. 1,7) und rothem Phosphor am aufsteigenden Kühler erhitzt wird. Das Reductionsproduct ist eine Sulfosäure, deren Natronsalz man leicht in der Weise gewinnt, dass man die Masse verdünnt, kochend vom Phosphor abfiltrirt, und die Jodwasserstoffsäure so lange abdestillirt, bis der Rückstand beim Erkalten erstarrt. Von

den Säuren des Phosphors und der Jodwasserstoffsäure ist die Trennung sehr leicht durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser, oder durch Fällen der wässerigen Lösung mit Koch- oder Glaubersalz zu bewerkstelligen. Auffällig ist es, dass trotz der Anwesenheit der Jodwasserstoffsäure das Natronsalz erhalten wird, dessen Säure also den Mineralsäuren an Stärke nahesteht.

Anthracenhydrürmonosulfosaures Natron, $C_{14}H_{11}SO_3Na + {}^1/_2H_2O$.

Mol.-Gew. 291.

Das in kaltem Wasser mässig lösliche Salz krystallisirt in prachtvollen, zolllangen, asbestartigen Nadeln, welche so voluminös sich ausscheiden, dass das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt, welcher das Wasser schwammartig aufgesaugt enthält. Das Natronsalz riecht nach Anthracendihydrür. Mit Baryt-, Kalk- und Bleisalzen bildet es unlösliche, weisse Niederschläge, das Silbersalz dagegen ist löslich. Mit Kali geschmolzen, zersetzt sich die Substanz in Anthracen und Anthracendihydrür.

α-Dioxyanthracen, Chrysazol, $C_{14}H_8(OH)_2$.

Mol.-Gew. 210.

Es entsteht, wie oben angegeben, aus dem α-anthracendisulfosauren Natron durch Schmelzen mit Kali. Man erhält es aus einem kochenden Gemisch von Eisessig und Alkohol durch Wasserzusatz krystallisirt, aber auch, indem man es kalt in Alkohol löst und durch Wasser fällt. Ersterenfalls erhält man es in Blättern, letzterenfalls in flimmernden, gelben Nadeln. Der Schmelzpunkt der Substanz ist, da sie sich unterhalb desselben, schon bei etwa 250°, zersetzt, nicht bestimmbar. Es ist zum Unterschied von allen anderen Anthracenverbindungen sehr leicht in kaltem Alkohol löslich, die gelben Lösungen fluoresciren lebhaft blau. Trocken ist es geschmacklos, die alkoholische Lösung aber verursacht Brennen auf der Zunge.

Die Eigenschaften des Chrysazols stimmen mit dem Charakter eines wahren Phenols der Anthracenreihe gut überein. Alkalien und Ammoniak lösen es mit gelber Farbe, die Carbonate etwas in der Kälte, vollkommen erst beim Erwärmen. Warme alkalische Lösungen werden an der Luft durch Oxydation grün und setzen allmälig schwarze Häute ab. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid oder Bromwasser eine schön grüne Farbenreaction, Wasser fällt dann grüne Flocken. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleizucker einen orangefarbenen Niederschlag.

Diacetylchrysazol, $C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$.

Mol.-Gew. 294.

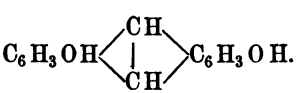
Es entsteht durch Behandeln des Chrysazols mit Essigsäureanhydrid und krystallisirt aus Eisessig mit Alkohol gemischt in silberglänzenden Blättchen oder Nadeln.

β-Dioxyanthracen, Anthrarufol, $C_{14}H_8OH_2$.

Mol.-Gew. 210.

Es entsteht beim Schmelzen von β-anthracendisulfosaurem Natron mit der fünf- bis sechsfachen Menge Kali, so lange bis Salzsäure aus der dunkelbraunen Schmelze weisse Flocken fällt. Da das Dioxyanthracen in alkalischer Lösung an der Luft leicht in schwarze unlösliche Zersetzungsproducte übergeht, so ist es besser, die Schmelze im Silbertiegel direct mit Salzsäure zu neutralisiren. Das abgeschiedene, hellgelbe, krystallinische β-Dioxyanthracen wird nach dem Auswaschen entweder mehrere Male aus Eisessig umkrystallisirt, oder besser durch Lösen in kaltem Alkohol und Zusatz von Wasser gereinigt. In letzterem Falle scheidet es sich allmälig in Flocken aus.

Das β-Dioxyanthracen ist in Alkohol sehr leicht löslich, die verdünnten Lösungen fluoresciren stark blau. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe, und Säuren fällen aus dieser Lösung weisse Flocken. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schmutzigrother, beim Erhitzen grüner Farbe. Bei hoher Temperatur zersetzt es sich ohne zu sublimiren vor dem Schmelzen. Chromsäure und Salpetersäure greifen es heftig, ohne gut charakterisirte Producte oder Phtalsäure zu liefern, an. Dies sowohl als die Bildung des Anthrarufins aus dem β-Dioxyanthracen zeigen, dass die beiden Hydroxyle auf beide Benzolkerne vertheilt sind. Die Constitution des β-Dioxyanthracens wird also durch folgende aufgelöste Formel ausgedrückt:



β-Dibenzoyldioxyanthracen, $C_{14}H_8(OC_7H_5O)_2$.

Mol.-Gew. 418.

Es entsteht durch Kochen von β-Dioxyanthracen mit Benzoylchlorid und Umkrystallisiren aus Eisessig; bildet schön hellgelbe Nadeln, die bei etwa 263° schmelzen.

β-Diacetyldioxyanthracen, $C_{14}H_8(O.C_2H_3O)_2$.

Mol.-Gew. 294.

Es entsteht durch Kochen von β-Dioxyanthracen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron am Rückflusskühler. Es bildet schöne, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 197° bis 199°.

Anthracencarbonsäure, $C_{14}H_9CO_2H$.

Mol.-Gew. 222.

Während weder Berthelot noch irgend ein anderer Chemiker die Harnitzky'sche Synthese des Benzylchlorids aus Benzol und Chlorkohlenoxyd erfolgreich wiederholen konnte, und während Naphtalin dieselbe Indifferenz gegen diesen Körper zeigt, gelang es Gräbe und Liebermann, die Anthracencarbonsäure aus Anthracen und Chlorkohlenoxyd darzustellen.

Beim Erhitzen von Anthracen mit Chlorkohlenoxyd in zugeschmolzenen Röhren wirken beide Körper nicht auf einander ein; wird aber die Temperatur auf 180° erhöht, so verändert sich der Rohrinhalt, und beim Oeffnen der Rohre entweichen Ströme von Salzsäure. Es ist deshalb am besten, die Röhren 10 bis 12 Stunden lang auf 180° bis 200° zu erhitzen. Die Temperatur höher zu steigern, ist nicht zu empfehlen, da alsdann die Ausbeute geringer wird, und mehr Nebenproducte entstehen. Ob, wie Berthelot angiebt, die Bildung des Säurechlorids bei 230° aufhört, ist noch nicht entschieden.

Nachdem die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf Anthracen ihr Ende erreicht hat, werden die Rohre in eine Kältemischung gebracht und geöffnet, wobei Ströme von Kohlensäure entweichen, während das unverbrauchte Chlorkohlenoxyd zurückbleibt. Um letzteres zu gewinnen, wird das Rohr mit einer U-Röhre verbunden, welche in eine Kältemischung getaucht ist; das andere Rohr wird in warmes Wasser getaucht, wodurch das Chlorkohlenoxyd überdestillirt und in der kalten U-Röhre wieder condensirt wird. Der Inhalt des Rohres, bestehend aus gelben Krystallen und braunen harzigen Massen, wird mit Natronlauge behandelt, welche die braunen Substanzen ungelöst lässt, während aus dem Filtrat durch Zusatz von Säure gelbe Flocken gefällt werden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, welches jedoch nur bei kleinen Mengen zu empfehlen ist wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz, besser aus Alkohol, wird die Anthracencarbonsäure in schönen gelben Nadeln erhalten.

Die Anthracencarbonsäure bildet gelblich gefärbte Krystalle. Gräbe und Liebermann glauben jedoch, dass die gelbe Färbung

lediglich von einer Verunreinigung herrührt, welche der Säure sehr hartnäckig anhängt. Sie löst sich sehr reichlich in Aether, Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Wasser, aber reichlicher in heissem als in kaltem, sie schmilzt bei 206°, wird aber nach und nach in Anthracen und Kohlensäure zersetzt. Während der Bestimmung des Schmelzpunktes bemerkt man ein fortwährendes Aufsteigen von Gasblasen aus der schmelzenden Masse. Diese Zersetzung beginnt schon bei niedriger Temperatur; Blättchen von Anthracen erscheinen schon, wenn die Verbindung bei 150° im Oelbade erhitzt wird.

Die Anthracencarbonsäure wird auch zersetzt, wenn sie mit Natronkalk erhitzt wird. Wird der Versuch in einem Verbrennungsrohr ausgeführt, so setzen sich im äusseren, kalten Theile desselben Blättchen ab, welche bei 213° schmelzen und mit Pikrinsäure die charakteristische Reaction des Anthracens geben.

Ihr Verhalten gegen oxydirende Mittel ist sehr bemerkenswerth; wird sie in eisessigsaurer Lösung mit Chromsäure erhitzt, so entweicht Kohlensäure, und beim Erkalten scheiden sich lange, gelbe Nadeln von Anthrachinon aus. Verdünnte Salpetersäure wirkt auf ähnliche Weise, doch ist das erhaltene Anthrachinon mit Nitroproducten verunreinigt.

Die Oxydation wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_{14}H_9CO_2H + 3O = C_{14}H_8O_2 + CO_2 + H_2O.$$

Mit Basen und kohlensauren Salzen bildet die Anthracencarbonsäure die entsprechenden Salze.

Das Silbersalz, $C_{14}H_9CO_2Ag$, wird erhalten durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit frisch gefälltem kohlensauren Silberoxyd, Abdestilliren des Alkohols und Lösen in Wasser. Beim Concentriren wird das Salz, welches in Wasser leicht löslich ist, als gelbes krystallinisches Pulver erhalten. Unter dem Mikroskop erscheint es als säulenförmige Krystalle.

Das Barytsalz, $(C_{14}H_9CO_2)_2Ba$, wird erhalten durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Baryt. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, aber wenig mehr in siedendem als in kaltem. Beim Eindampfen der Lösung werden gelbliche, unbestimmte Krystalle erhalten, welche auch bei 170° bis 180° nichts an Gewicht verlieren.

C. Liebermann und G. v. Rath entdeckten eine isomere Anthracencarbonsäure durch Behandeln von Anthracenmonosulfosäure mit entwässertem blausauren Kali und hierauf folgende Behandlung mit alkoholischem Kali. Die so erhaltene Säure hat grosse Aehnlichkeit mit der oben beschriebenen, weicht aber in einigen Punkten wesentlich von derselben ab. Sie wird erhalten, indem Anthracen bei der möglichst niedrigen Temperatur (um die Bildung von Disulfosäure zu vermeiden) mit Schwefelsäure behandelt wird; die entstandene Sulfosäure wird in das Kalisalz verwandelt und ohne weitere Reinigung mit dem gleichen Gewicht gelben blausauren Kalis, welches vollständig entwässert sein

muss, gemischt und in kleinen Mengen aus kleinen Glasretorten, die vollständig gefüllt werden, destillirt. Dieser Process giebt die beste, aber immerhin sehr geringe Ausbeute an einem orangenen Destillat, welches beim Erkalten erstarrt und neben dem Nitril noch Anthracen enthält. Da die zwei Verbindungen nicht leicht getrennt werden können, wird die Masse mit alkoholischem Kali so lange gekocht, bis die Ammoniakentwickelung aufhört. Die vom Alkohol befreite Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Salzsäure gelbe Flocken. Die Ausbeute ist höchstens 5 Proc. vom angewandten Anthracen, wahrscheinlich weil ein Theil des Materials bei der Temperatur, wo das blausaure Kali einwirkt, zerstört wird.

Zur vollständigen Reinigung wird die Verbindung durch Digestion mit Baryum-Carbonat in das leicht lösliche Barytsalz übergeführt; eine kleine Menge eines schwerlöslichen Barytsalzes, vielleicht der Dicarbonsäure angehörend, bleibt ungelöst zurück. Die wiedergefällte Säure wird nochmals derselben Behandlung unterworfen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Anthracencarbonsäure ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Benzol, reichlicher löslich in Aether, Eisessig und Alkohol. Aus heiss gesättigten alkoholischen Lösungen setzt sie sich beim Erkalten in schönen gelben Nadeln ab; ist aber die Lösung zu concentrirt, so erscheint die ausgeschiedene Masse fast amorph. Die Säure zersetzt kohlensaure Salze, und sind die carbonsauren Salze meist löslich. Das Baryt- und Kalksalz bildet beim Trocknen amorphe gelbe Massen, welche bei 130° ihr Krystallwasser verlieren, und alsdann die Zusammensetzung $(C_{14}H_9CO_2)_2Ba$ resp. $(C_{14}H_9CO_2)_2Ca$ haben. Das wenig lösliche Bleisalz fällt in Blättchen aus, wenn eine Lösung des Ammoniaksalzes mit Bleizuckerlösung versetzt wird. Das Barytsalz wird durch Kohlensäure nicht zersetzt, das Ammoniaksalz dagegen verliert seine Base schon beim Eindampfen. Die Lösungen der Säure fluoresciren je nach dem Grad der Reinheit grün oder blau. Die Säure wird immer mit gelber Farbe gefällt, selbst wenn die Lösung des betreffenden Salzes keine Spur einer gelben Färbung zeigt.

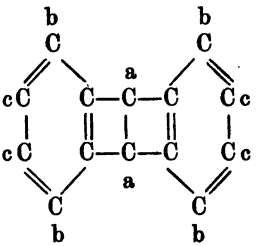
Wenn Anthracencarbonsäure mit Natronkalk, oder wenn ihr Kalk- oder Barytsalz allein erhitzt werden, wird Anthracen gebildet.

Alle diese Eigenschaften lassen diese Anthracencarbonsäure sehr ähnlich mit der von Gräbe und Liebermann beschriebenen, auf einem anderen Wege erhaltenen, erscheinen. Ein kleiner Unterschied stellt sich heraus beim Krystallisiren der Säure aus Alkohol, da die zuerst beschriebene bei der Verdampfung des Lösungsmittels in langen Nadeln erhalten wird.

In Anbetracht unserer geringen Kenntnisse der Monosubstitutionsproducte des Anthracens erscheint es wichtig, zu entscheiden, ob die beiden Anthracencarbonsäuren identisch oder isomer sind, da in dem

letzten Falle die allgemeine Möglichkeit isomerer Monosubstitutionsproducte angenommen werden muss.

Die gegenwärtig als gültig angenommene Constitution des Anthracens,



würde drei Reihen isomerer Monosubstitutionsproducte zulassen, nämlich in a, b und c. Die Versuche von Liebermann und G. v. Rath haben die Isomerie der letztbeschriebenen Säure mit der von Gräbe und Liebermann dargestellten bewiesen.

Die Hauptunterscheidungsmerkmale sind die folgenden:

Die von Gräbe und Liebermann dargestellte Säure schmilzt bei 206°, zerfällt aber schon bei 150° in Anthracen und Kohlensäure. Die andere Carbonsäure erweicht nicht unter 220° bis 230°, und schmilzt unregelmässig bei 260°; aber selbst wenn die Temperatur einige Zeit lang auf 280° gehalten wird, ist keine Gasentwickelung bemerkbar. Bei höherer Temperatur sublimirt die Säure ohne jegliche Zersetzung in prachtvollen orangegelben Nadeln, welche denselben Schmelzpunkt zeigen und sich in Ammoniak lösen, woraus sie durch Säuren unverändert gefällt werden.

Mit Chromsäure und Eisessig liefert die von Gräbe und Liebermann dargestellte Säure Anthrachinon, die neue Säure dagegen giebt nur Spuren dieser Substanz, und liefert hauptsächlich Anthrachinoncarbonsäure. Ein Ueberschuss des Oxydationsmittels jedoch greift die Anthrachinoncarbonsäure stark an und vermindert die Ausbeute. Die Oxydation der Anthracencarbonsäure verläuft entsprechend folgender Gleichung:

$$C_{14}H_9CO_2H + O_2 = C_{14}H_7O_2CO_2H + H_2O.$$

Die oben beschriebenen Eigenschaften der beiden isomeren Anthracencarbonsäuren werden am leichtesten erklärt, wenn wir annehmen, dass die Carbonsäure, welche mit Chlorkohlenoxyd dargestellt ist, die Carboxylgruppe bei a hat, während in jener, welche aus Anthracenmonosulfosäure entsteht, diese Gruppe bei b oder c sein muss. Wird eine Säure der ersteren Zusammensetzung oxydirt, so muss Kohlensäure entweichen, da der Chinonsauerstoff sich an die Kohlenstoffatome a anlagert; im zweiten Falle wird sich der Sauerstoff ebenfalls an a anlagern, doch werden hierdurch die an b oder c gebundenen Gruppen nicht alterirt.

Methanthren, $C_{15}H_{12}$.

Mol.-Gew. 192.

Dieser Körper, isomer mit dem später zu beschreibenden Methylanthracen, wurde von Oudemans beim Erhitzen von Podocarpinsäure mit Zinkstaub erhalten. Als erstes Product entsteht hierbei je nach der angewandten Temperatur eine dicke, fast farblose, ölartige Masse, welche allmälig erstarrt, oder wenn zu hoch geheizt wird, ein gelber bis brauner Theer, welcher arm an der festen Substanz ist. Zur Reinigung löst man das Destillat in wenig kochendem Alkohol und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich eine gelbbraune, bisweilen auch blassgelbe Masse aus, die nur durch Sublimation völlig gereinigt werden kann.

Das Methanthren schmilzt bei 117°, der Siedepunkt liegt oberhalb 360°. Wenn chemisch rein, zeigt es die violette Fluorescenz des Anthracens. Es löst sich leicht in kochendem, weniger in kaltem Weingeist, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Bei der Schmelztemperatur verdampft es schon stark, und verbreitet dabei einen eigenthümlichen, unangenehmen, dem des geschmolzenen Asphalts ähnlichen Geruch. Mit Brom bildet es nur klebrige, zähe Producte, ebenso wirkt Salpetersäure, selbst wenn dieselbe verdünnt ist.

Mit Pikrinsäure bildet es sehr leicht eine Verbindung, wenn vier Theile Methanthren mit etwas mehr als fünf Theilen Pikrinsäure in wenig kochendem Alkohol gelöst und erkalten gelassen werden. Es scheiden sich sehr feine, orangefarbige Krystalle ab, welche im feuchten Zustande die Farbe des sublimirten Alizarins besitzen, ganz trocken aber mehr braunroth sind. Durch viel Weingeist wird die Verbindung zersetzt, sie schmilzt bei 117°.

Durch Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure wird eine organische Säure, wahrscheinlich von der Formel $C_{15}H_{10}O_2$, gebildet, die aus Weingeist umkrystallisirt werden kann.

Durch Chromsäure und Eisessig wird das Methanthren zu Methanthrenchinon oxydirt.

Methylanthracen, $C_{15}H_{12}$.

Mol.-Gew. 192.

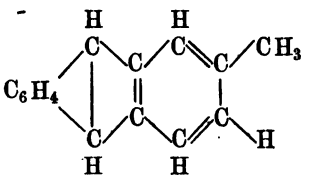
Diese Verbindung wurde von Weiler und Fischer beim Durchleiten von Dimethylphenylmethan oder Dimethylphenyläthan durch glühende Röhren, welche mit Bimsstein gefüllt waren, erhalten. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_{15}H_{16} = C_{15}H_{12} + 2H_2.$$

Um das Methylanthracen zu reinigen, wird die in der Vorlage aufgefangene Masse zuerst mit Alkohol und Aether gewaschen, um sie von unzersetztem Ditolylmethan zu befreien und hierauf entweder aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt oder, was noch vorzuziehen ist, in die gut krystallisirende Pikrinsäureverbindung übergeführt, welche alsdann durch Ammoniak zersetzt wird.

Das Methylanthracen entsteht auch beim Erhitzen von Chrysophansäure und Emodin mit Zinkstaub, nach Schultz auch neben Anthracen beim Durchleiten von Terpentinöl durch glühende Röhren. In neuerer Zeit haben Schultz und Japp das Methylanthracen in den Producten der Destillation des Steinkohlentheers gefunden. Wachendorff und Zincke fanden es in den Producten der Destillation von Rückständen aus den Anilinölen.

Nach Nietzki, und unter der Annahme, dass in dem Anthracen die bindenden —CH—-Gruppen die 1. 2. Stellung einnähmen, würde dem Methylanthracen die Structurformel



zukommen, und die Methylgruppe würde zu der einen CH-Gruppe die Stellung 1. 3., zur anderen die Stellung 1. 4. einnehmen. Diese Annahme wurde von Hammerschlag bestätigt.

Der Schmelzpunkt des Methylanthracens variirt von 198 bis 201°, je nach der Methode der Reinigung.

Das Methylanthracen ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, Alkohol und Essigsäure, und scheidet sich aus den gesättigten Lösungen in schwach gelblich gefärbten, glänzenden, weissen Tafeln ab. Es ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, aber schwer löslich in Holzgeist, Aceton und Petroleum. Aus seinen Lösungen wird es durch Hinzufügen von Wasser als weisse Flocken gefällt, welche, wenn sie im trocknen Zustande der Luft ausgesetzt werden, nach und nach gelb werden. Concentrirte oder rauchende Salpetersäure löst das Methylanthracen wenig in der Kälte, reichlicher beim gelinden Erwärmen. Die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure ist eine ähnliche.

Brom in Schwefelkohlenstoff gelöst wirkt sehr heftig auf den Kohlenwasserstoff, wenn er ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst ist, ein; Ströme von Bromwasserstoff entweichen, und es wird eine gelbe, fein krystallisirende Bromverbindung erhalten.

Mit Pikrinsäure bildet es eine in schönen langen, dunkelrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche der Anthracenpikrinsäure

sehr ähnelt. Diese Verbindung wird schon durch Wasser oder Alkohol, leichter jedoch durch wässeriges Kali und Ammoniak zersetzt.

Das Methylanthracen sublimirt in grossen, schönen Blättchen, welche, wenn sie vollkommen weiss sind, eine schöne blaue Fluorescenz zeigen.

Wenn Methylanthracen mit Eisessig und Chromsäure oxydirt wird, so wird nicht Methylanthrachinon, sondern bei 283° schmelzende Anthrachinoncarbonsäure erhalten, welche beim Erhitzen mit Natronkalk Anthrachinon liefert. Wenn Methylanthracen in einem Ueberschuss von Alkohol gelöst, und gewöhnliche concentrirte Salpetersäure zugefügt wird, so tritt eine schwache Reaction ein, welche von der Oxydation des Alkohols herrührt. Der Alkohol wird bis zu etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumes verdampfen gelassen, und hierauf ein wenig Wasser zugefügt. Beim Erkalten scheidet sich ein gelber, krystallinischer Körper aus, welcher gut mit Wasser ausgewaschen wird; aus dem Filtrat kann man durch Zusatz von Wasser noch mehr dieses Körpers erhalten. Dieser Körper ist Methylanthrachinon, und wird am besten durch Sublimation gereinigt, wodurch er als Blättchen oder Nadeln erhalten wird.

Dibrommethylanthracen, $C_{15}H_{10}Br_2$.

Mol.-Gew. 350.

Es bildet sich, wenn Dimethylanthracen in Schwefelkohlenstoff mit 2 Mol. Brom behandelt wird. Bromwasserstoffsäure entweicht in Strömen, und nach beendeter Reaction und Verjagen des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt eine Bromverbindung, welche aus Chloroform, Eisessig etc. in schönen, goldgelben Nadeln krystallisirt und in langen, dünnen Nadeln sublimirt. Es schmilzt bei 156° (nach Liebermann zwischen 138° bis 140°).

Tetrabrommethylanthracen, $C_{15}H_8Br_4$.

Mol.-Gew. 508.

Es entsteht aus dem Dibrommethylanthracen durch Aufnahme von Bromdämpfen und Behandeln mit alkoholischem Kali. Es krystallisirt aus Toluol in hübschen, gelben Nadeln.

Methanthrol, $C_{15}H_{12}O$.

Mol.-Gew. 208.

Es wurde von Oudemans bei der trocknen Destillation des Calciumpodocarbats erhalten. Wird dieses Kalksalz in circa 4 dcm langen

Glasröhren erhitzt, so destillirt zuerst eine hochgelbe, ölartige Flüssigkeit; später eine dickere Masse, und wenn noch höher erhitzt wird, ein gelbroth, stark fluorescirender oder schwarzer Theer. Diesen Theer reinigt man am besten durch Destillation mit Wasserdämpfen, wobei zuerst eine Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist, übergeht, dann eine schwerere kommt und in der Retorte ein dunkler, dickflüssiger, zäher Rückstand verbleibt. Wird dieser Rückstand im Vacuum destillirt, so fängt er bei 90° zu sieden an, die Temperatur steigt bald bis zu 218°, bleibt einige Zeit constant bei 220° und erhöht sich schliesslich auf 250°. Der bei 220° übergehende Körper ist von Oudemans Hydrocarpol ($C_{16}H_{20}O$) genannt worden. Wird dieses auf 360° bis 400° erhitzt, so zerfällt es in Carpen, C_9H_{14}, Parakresol, C_7H_8O, und Methanthrol.

Das Methanthrol löst sich in Aether, und bleibt beim Verdampfen desselben als ölartige Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 122°C.

Dimethylanthracen, $C_{14}H_8.(CH_3)_2$.

Mol.-Gew. 206.

Es wurde zuerst von Van Dorp gelegentlich einer Untersuchung der Cochenillefarbstoffe erhalten. Wird Cochenille in Schwefelsäure gelöst, und diese Lösung auf 120° erhitzt, so geht die anfangs gelbrothe Farbe in eine violette über, während Kohlensäure und schweflige Säure entweichen. Nachdem die Temperatur einige Zeit auf 140° bis 150° erhalten wurde, wird die Lösung in Wasser gegossen, wodurch der neue Farbstoff als braune, flockige Masse ausfällt. Nach dem Waschen und Trocknen wird er mit siedendem Alkohol ausgezogen, und die alkoholische Lösung verdampft.

Die so erhaltene Verbindung, von Liebermann und Van Dorp Ruficoccin genannt, ist etwas löslich in kaltem Wasser, wodurch es sich vom Carmin und von der Carminsäure unterscheidet. Es löst sich in Alkohol, und ertheilt demselben prachtvoll gelbe Fluorescenz, sublimirt theilweise in rothen Dämpfen, die sich zu gelbrothen Nadeln verdichten, und färbt Mordants in der Cochenille ähnlichen, aber weniger glänzenden Farben. Seine Analyse führt zu der Formel: $C_{16}H_{12}O_6$.

Aus der Entstehung und dem Verhalten des Ruficoccins, welche sehr der Rufigallussäure und dem Farbstoff der Opiansäure (ebenfalls vom Anthracen ableitbar) gleichen, schlossen Liebermann und Van Dorp, dass das Ruficoccin die Dimethylanthracengruppe enthalten müsse, und dass seine Constitution die folgende sei:

$$C_{14}H_2\begin{cases}(CH_3)_2\\(OH)_4\\O_2\end{cases}$$

Seine Entstehung wird leicht verständlich, wenn man annimmt, dass die Substanz, welche bei der Nitration die Bildung von Nitrococcussäure veranlasst, unter Wasserabgabe sich condensirt:

$$2\left(\begin{matrix}CH_3\\ C_6H_2(OH)_2\\ COOH\end{matrix}\right) = 2H_2O + C_{14}H_2\begin{cases}(CH_3)_2\\ (OH)_4\\ O_2\end{cases}.$$

Diese Ansicht wird sehr durch das Verhalten des Ruficoccins gegen Zinkstaub bestärkt. Das resultirende Product ist ein Kohlenwasserstoff, welcher dem Anthracen sehr ähnelt, bei hoher Temperatur schmilzt, in weissen Blättchen sublimirt und eine rothe Pikrinsäureverbindung bildet. Nach wiederholtem Umkrystallisiren schmilzt der Kohlenwasserstoff bei 190°, also niedriger als Anthracen.

Liebermann und Van Dorp betrachteten diese Substanz erst als Dimethylanthracen; spätere Untersuchungen machten es aber wahrscheinlich, dass dieselbe zwei Atome weniger Wasserstoff enthielt.

Van Dorp versuchte nun auf andere Art zum Dimethylanthracen zu gelangen, um dieses mit dem aus Cochenille erhaltenen Kohlenwasserstoff zu vergleichen.

Durch Erhitzen von Benzylchlorid und Wasser in zugeschmolzenen Röhren erhielt Limpricht Anthracen entsprechend der folgenden Gleichung:

$$4C_7H_7Cl = 4HCl + C_{14}H_{10} + C_{14}H_{14}.$$

Würde die Reaction mit Xylylchlorid $\left(C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\ CH_2Cl\end{matrix}\right)$ analog verlaufen, so müsste Dimethylanthracen entstehen:

$$4C_8H_9Cl = 4HCl + C_{16}H_{14} + C_{16}H_{18}.$$

Die Schwierigkeit, grössere Mengen eines einheitlichen Xylols zu erhalten, veranlasste Van Dorp, die Versuche mit Kohlentheer-Xylol anzustellen, welches hauptsächlich Isophthalsäure, und nur geringe Mengen Terephtalsäure liefert.

Durch Einwirken von Chlor auf kochendes Xylol erhält man nach wiederholter Fraction ein zwischen 190° und 200° siedendes Product, welches hauptsächlich aus dem gewünschten Xylylchlorid besteht.

Wird dieses Chlorid mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 210° erhitzt, so erhält man ein braunes, aromatisch riechendes Oel, von welchem sehr wenig bei der Fraction unter 230° destillirt. Das Thermometer steigt dann allmälig bis zum Siedepunkt des Quecksilbers, während ein schwach gelbes Destillat übergeht. Hierauf verdichtet sich ein krystallinisches Product im Hals der Retorte, und schliesslich erscheinen halbfeste Körper. Den krystallinischen Körper rein zu erhalten, ist nicht leicht, da die ebenerwähnten Beimengungen demselben fest anhaften. Die Substanz kann nur dadurch in grösseren Mengen erhalten werden, dass man eine grosse Menge des Chlorids der wieder-

holten Destillation unterwirft, decantirt und aus Eisessig umkrystallisirt. Nach oft wiederholter Reinigung stimmt schliesslich die Analyse zu den für das Dimethylanthracen geforderten Zahlen.

Das eben erwähnte Oel, erhalten bei der Destillation des durch Einwirkung von Xylylchlorid auf Wasser entstehenden Products, giebt beim Durchleiten durch erhitzte Röhren, die am besten mit Bimsstein oder Kalk gefüllt sind, Dimethylanthracen. Es sammelt sich im kälteren Theil des Rohres an, und wird durch Destillation gereinigt. Diese Umsetzung des Oels scheint schon bei gewöhnlicher Destillation vor sich zu gehen, da sich hierbei im Destillat stets Krystalle ausscheiden; es ist deshalb schwierig, das Oel so weit zu reinigen, dass es als homogener Körper betrachtet und als solcher analysirt werden könnte. Seinem hohen Siedepunkt gemäss erscheint es als ein Condensationsproduct mehrerer Molecüle Xylol, in derselben Art, als der Synthese Limpricht's und später Zincke's zufolge der Körper $C_{14}H_{14}$ aus Benzylchlorid entsteht. Die diesem analoge Verbindung $C_{16}H_{18}$ würde in Dimethylanthracen durch Wasserstoffabspaltung übergehen:

$$C_{16}H_{18} = C_{16}H_{14} + 4H.$$

Diese Ansicht wird durch die Beobachtung, dass das Oel beim Durchleiten durch glühende Röhren Wasserstoff abgiebt, bestätigt.

Dimethylanthracen ähnelt in seinen äusseren Eigenschaften dem Anthracen sehr; es wird leicht in grossen glänzenden Blättchen erhalten, welchen eine schwachgelbe Färbung äusserst hartnäckig anhängt.

Bei vorsichtiger Sublimation wird es völlig weiss und besitzt alsdann die blauviolette Fluorescenz, welche dem reinen Anthracen eigenthümlich ist. Es schmilzt bei ungefähr 200°, und löst sich in den gewöhnlich gebräuchlichen Lösungsmitteln in denselben Verhältnissen wie Anthracen. Eine charakteristische Pikrinsäureverbindung konnte nicht erhalten werden.

In Eisessig gelöst wird es leicht von Chromsäure oxydirt, und bildet dann einen Körper, der unlöslich in Kali ist, bei 153° schmilzt, und in gelben Nadeln sublimirt. Die Zahlen, welche bei der Analyse erhalten werden, stimmen ziemlich gut zur Formel des Dimethylanthrachinons. Zur selben Zeit entsteht aber noch ein anderer, in Alkali unlöslicher Körper, welcher in Eisessig wenig löslich ist, in gelben Nadeln sublimirt, und einen höheren Schmelzpunkt hat.

Es war nicht möglich, durch Ueberführung dieses Körpers in eine Sulfosäure und hierauf folgende Schmelze mit Alkali in einen dem Alizarin entsprechenden Farbstoff überzuführen. Die Schmelze nimmt zwar eine violette Farbe an, der Farbstoff wird jedoch sofort wieder zerstört.

Im Gegensatz zu allen diesen Beobachtungen bezweifelt Zincke die Bildung des Dimethylanthracens hauptsächlich, weil es Van Dorp nicht gelang, das Dimethylanthracen in solche Körper überzuführen, welche eine Verbindung dieser Zusammensetzung liefern müsste.

Ein mit diesem Dimethylanthracen jedenfalls identisches erhielt Braun aus den hoch siedenden Theilen der Anilinöle, und wurde dieses Product von Wachendorff und Zincke genauer untersucht. Diese Anilinrückstände bildeten eine dicke, theerartige halbflüssige Masse, die durch häufiges Waschen mit Salzsäure von dem grössten Theile der noch vorhandenen Basen befreit wurde. Bei der Destillation liefert sie zunächst Wasser, sowie ein Gemenge von Benzolkohlenwasserstoffen. Das Thermometer steigt hierauf auf 300°, wobei von Neuem leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe, wahrscheinlich durch Spaltung entstanden, übergehen; gleichzeitig treten im Destillat reichliche Mengen salzsaurer Salze verschiedener Basen (Xylidin etc.) auf. Die grösste Menge destillirt aber über 340°, erstarrt in der Vorlage und dient zur Darstellung des Dimethylanthracens.

Dieses Dimethylanthracen ist in kaltem Alkohol, Benzol oder Eisessig schwer löslich, leicht in der Hitze; heisse Lösungen erstarren beim Erkalten zu einem aus glänzenden, gelblichen Blättchen bestehenden Brei. Nach dem Trocknen zeigen die Krystallblättchen charakteristischen Atlasglanz, sie schmelzen bei 224° bis 225°, und sublimiren in ähnlicher Weise wie Anthracen. Mit Pikrinsäure bildet das Dimethylanthracen keine Verbindung. Durch Oxydation mit Chromsäure giebt es Dimethylanthrachinon (Schmelzpunkt 155°), Methylanthrachinoncarbonsäure und Anthrachinondicarbonsäure. Wird statt Chromsäure und Eisessig ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure angewandt, so erhält man ebenfalls ein Chinon und Chinoncarbonsäure, das so erhaltene Chinon ist in seinen Eigenschaften aber verschieden vom Dimethylanthrachinon, und besteht aus einem Gemisch von Dimethylanthrachinon und gewöhnlichem Anthrachinon. Dies zeigt, dass bei der Oxydation die CH_3-Gruppen durch Wasserstoff ersetzt werden können, und dass unter gewissen Umständen das Dimethylanthracen sogar gänzlich in Anthrachinon übergeführt werden kann.

Dibromdimethylanthracen, $C_{14}H_6Br_2(CH_3)_2$.

Mol.-Gew. 364.

Löst man Dimethylanthracen in Schwefelkohlenstoff und lässt langsam in ebendemselben Lösungsmittel gelöstes Brom zufliessen, so verschwindet die rothe Farbe des letzteren sofort, während Bromwasserstoff entweicht. Hat man 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Dimethylanthracen angewandt, so erhält man nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs eine gelbe krystallinische Masse, die in Benzol, Toluol, Aether und absolutem Alkohol leicht, in Weingeist weniger löslich ist. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man es in bei 154° schmelzenden Nadeln. Wird das Dibromdimethylanthracen über glühenden Kalk ge-

leitet, so entstehen ziemlich beträchtliche Mengen Dimethylanthracen, ganz analog dem Verhalten des Dibromanthracens, das mit Kalk in einer Verbrennungsröhre geglüht bedeutende Mengen Anthracen liefert.

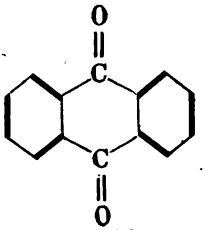
Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$.

Mol.-Gew. 208.

Wie schon oben erwähnt wurde, entsteht beim Oxydiren des Anthracens ein Oxydationsproduct, welches von Laurent zuerst Paranaphthalose, später Anthracenuse genannt wurde und identisch mit Anderson's Oxanthracen ist. Gräbe und Liebermann adoptirten keinen dieser Namen, sondern nannten das Oxydationsproduct Anthrachinon, weil es vom Anthracen sich in derselben Weise ableitet, wie das Chinon vom Benzol. Neuere Untersuchungen haben jedoch bewiesen, dass das Anthrachinon kein wirkliches Chinon, sondern ein Doppelketon ist, dass also die beiden Sauerstoffatome nicht unter einander verkettet, sondern jedes einzelne zweiwerthig an die Bindekohlenstoffe angelegt ist. Die im Anthracen bestehende Verbindung der beiden die Benzolkerne verbindenden Kohlenstoffatome ist also im Anthrachinon gesprengt, was durch die Bildung der Anthrachinonderivate aus Phtalsäure, der Metaoxybenzoësure und Benzoylbenzoësäure bestätigt wird. Diese Entstehungsarten beweisen zugleich, dass die Sauerstoffatome im Anthrachinon an die mittleren Kohlenstoffatome gebunden sind, eine Ansicht, die noch durch die umgekehrte Bildung von Phtalsäure aus Anthrachinon und seinen Derivaten bekräftigt wird.

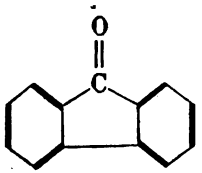
Die Synthese der Anthrachinonderivate aus Phtalsäure beweist ferner die Orthostellung der CO-Gruppen in wenigstens einem der Benzolkerne; die entsprechende Stellung in dem zweiten Benzolkerne ist sehr wahrscheinlich, einestheils wegen der leichten Oxydirbarkeit der Anthrachinonderivate — eine Eigenschaft, welche hauptsächlich den Orthoderivaten eigen ist —, anderentheils wegen der Bildung von Chinizarin aus Phtalsäure und Hydrochinon. Betrachten wir, wie jetzt allgemein angenommen wird, das Hydrochinon als ein Paraderivat, so bleiben für die beiden Kohlenstoffe, angenommen, dass ein Hydroxyl einem Kohlenstoffatom benachbart ist, nur die Stellungen 1. 2. und 1. 4. übrig; die Eigenschaften der Anthrachinonderivate begünstigen aber mehr die Stellung 1. 2. als 1. 4.

Wird Anthrachinon mit der zwanzigfachen Menge Aetzkalk erhitzt, so findet sich unter den Zersetzungsproducten neben kleinen Mengen Diphenyl, Anthracen, Fluoren als Hauptproduct Diphenylenketon. Da nun nachgewiesen ist, dass im Diphenylenketon die CO-Gruppe zur Bindegruppe in der Orthostellung steht, so wäre der nächste Schluss, dass im Anthrachinon die beiden CO-Gruppen ebenfalls die Diorthostellung einnehmen, es wäre also:



Anthrachinon

und



Diphenylenketon

Dieser Schluss ist jedoch nicht absolut berechtigt, da alle Diphenylkörper durch Pyrocondensation Diphenylenderivate liefern, und es immerhin möglich ist, dass aus dem Anthrachinon beim Erhitzen mit Kalk sich zuerst Benzophenon, $C_6H_5 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - C_6H_5$, bildet, welches alsdann in Diphenylenketon übergeht.

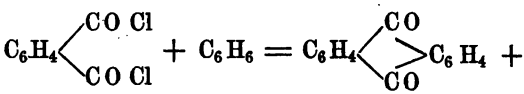
Unter den Anthrachinonderivaten ist die Stellung der Substituenten nur mit dem Alizarin, Purpuroxanthin und Chinizarin bekannt. Im Alizarin entsprechen die Hydroxyle der Stellung des Brenzkatechins, d. h. sie haben die Orthostellung, im Purpuroxanthin stehen die Hydroxyle in der Metastellung, entsprechend dem Resorcin im Chinizarin, endlich stehen die Hydroxyle in der dem Hydrochinon entsprechenden Parastellung. In der Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure und ebenso in der Chrysophansäure sind die Hydroxyle auf beide Benzolringe vertheilt.

Die Bildung des Anthrachinons aus Benzoësäure beweist ferner, dass das Anthrachinon ein Doppelketon ist, da bei der Destillation des benzoësauren Kalks die zwei Benzoësäurereste zusammentreten und Aetzkalk gebildet wird.

Unter den zahlreichen Synthesen der Anthrachinonderivate nimmt diejenige von Baeyer und Caro einen hervorragenden Platz ein. Sie verallgemeinert die von Baeyer und Grimm entdeckte Methode. Durch diese Synthese ist es möglich geworden, eingehender in die Structur des Anthrachinons einzudringen.

Die Phtalsäure wirkt auf Phenole in zweierlei Art ein. Entweder verbindet sie sich mit einem oder mit zwei Molecülen Phenol, und bildet in ersterem Falle ein Anthrochinonderivat, im zweiten ein Phtaleïn. Diese zwei Reactionen waren im Anfang nur vom Hydrochinon bekannt, während von den übrigen Phenolen nur die Phtaleïne erhalten wurden. Später jedoch wurde die Bildung von Anthrachinonderivaten aus Phenol und Brenzkatechin beobachtet. Die zu dieser Reaction nöthigen Bedingungen sind: höhere Temperatur in Gegenwart wasserentziehender Mittel. Werden diese Agentien in geringen Mengen angewandt, so entstehen Phtaleïne, bei verstärkter Anwendung hingegen bilden sich Anthrachinonderivate. Die Phenole können in Bezug ihrer Eigenschaften in

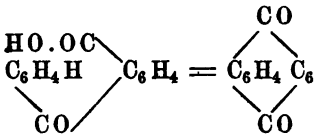
zwei Classen getheilt werden. Resorcin liefert Phtaleïn schon ohne Mitwirkung von Schwefelsäure; bis jetzt ist es jedoch nicht möglich gewesen, ein Anthrachinonderivat daraus zu erhalten. Pyrogallol giebt ohne Mitwirkung von Schwefelsäure ein Phtaleïn, bei Gegenwart von Schwefelsäure dagegen bildet es ein Anthrachinonderivat. Phenol, Hydrochinon und Brenzkatechin wirken auf Phtalsäure nur bei Gegenwart von Schwefelsäure ein, hierbei bilden sich jedoch sowohl Phtaleïne als Anthrachinonderivate. Vermittels dieser Synthese wurden Oxyanthrachinon, Erythroxyanthrachinon, Alizarin und Chinizarin erhalten. Aber schon ehe diese Synthese von Baeyer und Caro bekannt war, erhielt Piccard Anthrachinon aus Phtalsäure, und zwar wurde er zu dieser Synthese geleitet durch eine Beobachtung Weith's und Bindschädler's, wonach beim Ueberführen des Anthrachinons in Sulfosäure Phtalsäure gebildet wird. Er wählte Finke's Methode, die Abscheidung von Salzsäure aus einem Chlorid und einem Kohlenwasserstoff — in diesem Falle Phtalylchlorid und Benzol — entsprechend folgender Gleichung:



Das Resultat entsprach seinen Erwartungen. Reines Phtalsäureanhydrid wurde mittels Phosphorpentachlorid in Phtalylchlorid übergeführt und letzteres nach der Rectification bei 270° zwölf Stunden lang bei 220° im zugeschmolzenen Rohre mit Benzol und Zinkstaub erhitzt. Nach der Extraction mit siedendem Alkohol und Natronlauge, wodurch eine nicht unbedeutende Menge einer braunen Substanz in Lösung geht, liefert der Rückstand bei der Sublimation die wohlbekannten gelben Nadeln des Anthrachinons. Die Ausbeute ist gering, so dass es fraglich ist, ob die oben angegebene Formel wirklich den Hauptgang der Reaction veranschaulicht. Piccard jedoch bewies ohne allen Zweifel, dass der erhaltene Körper wirklich Anthrachinon war, erstens durch eine Analyse nach der von Luck angegebenen Methode, und zweitens durch Ueberführung in Alizarin.

Nachdem Behr und Van Dorp gezeigt hatten, dass β-Benzyltoluol sowohl als β-Tolylphenylketon in Anthracen resp. Anthrachinon übergeführt werden können, während diese Umsetzungen mit den entsprechenden Gliedern der Parareihe nicht gelingt, untersuchten sie in derselben Richtung die beiden Benzoylbenzoësäuren und fanden, dass ihr Verhalten mit demjenigen, welches sie bei den Benzyltoluolen beobachtet hatten, übereinstimmt.

Anthrachinon bildet sich aus β-(Ortho)-Benzoylbenzoësäure unter Wasseraustritt:



Behr und Van Dorp wandten als wasserentziehendes Mittel Phosphorsäureanhydrid an. Zwei Theile Phosphorsäureanhydrid wurden mit einem Theil β-Benzoylbenzoësäure und Sand gemischt, und die Masse destillirt; das Destillat war reines Anthrachinon.

Bessere Resultate wurden erhalten, wenn das oben erwähnte Gemisch im Oelbade einige Stunden lang auf 200° erhitzt und das gebildete Anthrachinon mit Benzol extrahirt wurde. Parabenzoylbenzoësäure liefert in derselben Art behandelt kein Anthrachinon; dagegen entstehen geringe Quantitäten von Anthrachinon beim Destilliren von Benzoësäure mit Phosphorsäureanhydrid. Es bildet sich jedenfalls zuerst aus zwei Molecülen Benzoësäure unter Wasseraustritt β-Benzoylbenzoësäure:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO.OH \\ C_6H_5.CO.OH \end{matrix} = C_6H_5CO.C_6H_4.CO.OH + H_2O,$$

welche hierauf wieder ein Molecül Wasser verliert und zu Anthrachinon condensirt wird.

Die Bildung des Anthrachinons bei der Destillation des benzoësauren Kalks, welche sowohl von Kékulé als Franchimont beobachtet wurde, beruht jedenfalls auf einer ähnlichen Reaction, nur mit dem Unterschiede, dass in dem einen Falle Wasser, in dem anderen Kalkhydrat abgespalten wird. Wahrscheinlich wird auch Anthrachinon bei der Destillation des β-benzoylbenzoësauren Kalks gebildet.

Bei der Bildung des Anthrachinons aus benzoësaurem Kalk kann dasselbe als ein zweites Anhydrid der Benzoësäure betrachtet werden. Folgende Gleichungen erklären diese Umsetzung:

$$2\,C_7H_6O_2 = C_{14}H_{10}O_3 + H_2O, \text{ Benzoësäureanhydrid,}$$
$$C_{14}H_{10}O_3 = C_{14}H_8O_2 + H_2O, \text{ Anthrachinon.}$$

Wie schon erwähnt, erhielten Kékulé und Franchimont das Anthrachinon als secundäres Product bei der Darstellung des Benzophenons. Das Benzophenon wurde durch Destillation von benzoësaurem Kalk ohne Zusatz von Aetzkalk erhalten. Wenn das schon theilweise durch Destillation gereinigte Benzophenon durch Umkrystallisiren aus Aether vollständig gereinigt wurde, so erschienen auf den voluminösen Krystallen des Benzophenons feine gelbe Nadeln, welche verhältnissmässig schwer in Aether löslich waren. Der Theil des Benzophenons, welcher bei einer höheren Temperatur siedete, gab eine grössere Menge derselben Substanz. Dieselben Nadeln schied die Substanz, welche über 340° siedete und nicht mehr fest wurde, auf Zusatz von Aether ab. Nach wiederholter Umkrystallisation aus heissem Benzol zeigten diese

Nadeln dieselbe Zusammensetzung und Eigenschaften, wie das Anthrachinon. Sie schmolzen bei 275°, sublimirten unterhalb ihrer Schmelzpunktes, zeigten die charakteristische rothe Farbe, wenn sie mit Zinkstaub und Natronlauge erhitzt wurden, und gaben beim Destilliren mit Zinkstaub Anthracen.

Für industrielle Zwecke wird ein mehr oder weniger gereinigtes Anthracen angewandt, und dieses mit oxydirenden Mitteln, wie z. B. Chromsäure oder Salpetersäure, behandelt.

Bei der Darstellung des Anthrachinons mit Salpetersäure wird das Anthracen mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. gekocht, und die sich ausscheidende gelbe Masse gewaschen und sublimirt. Bei diesem von Laurent und Anderson vorgeschlagenen Wege wird jedoch neben Anthrachinon Nitroanthrachinon gebildet, welches die Reinigung erschwert, und bei der Ausführung in grossem Maassstabe bei der Ueberführung in Alizarin verloren geht. Es ist daher besser, die Oxydation mit Chromsäure anzuwenden.

Zur Darstellung kleinerer Quantitäten Anthrachinons eignen sich am besten Eisessig und Chromsäure. Anthracen wird in heissem Eisessig gelöst und Chromsäure in essigsaurer Lösung so lange zugefügt, als noch eine Reduction stattfindet. Beim Erkalten scheidet sich das Anthrachinon in Nadeln ab, das noch in Lösung gebliebene wird durch Zusatz von Wasser gefällt. Die resultirende Masse wird entweder durch Destillation oder Sublimation, oder durch Umkrystallisiren aus Schwefelsäure gereinigt. Anstatt Chromsäure kann man auch doppeltchromsaures Kali mit oder ohne Schwefelsäure anwenden. Das Anthracen wird, wie vorher beschrieben, in Eisessig gelöst und zwei Theile gepulverten Kaliumdichromats zugefügt. Die Reduction beginnt sofort unter starker Wärmeentwickelung. Wenn die Reaction nachlässt, wird so lange im Wasserbade erhitzt, bis die Lösung eine dunkelgrüne Farbe annimmt. Die Masse wird nun mit Wasser verdünnt, gewaschen, getrocknet und destillirt. Anthrachinon destillirt über, während eine bedeutende Menge chromhaltiger Kohle zurückbleibt. Die Nebenproducte, welche diese kohlenartige Substanz bilden, sind reichlicher bei Anwendung von doppeltchromsaurem Kali, als von Chromsäure. Vielleicht stimmt dies mit den chromhaltigen Producten überein, welche aus Phenol und Kresol bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Eisessig erhalten werden. Wie diese hinterlassen sie beim Erhitzen ein pyrophorisches Gemisch von Kohle und Chromoxyd. Da Carbazol bei der Oxydation mit Chromsäure ebenfalls ein chromhaltiges Oxydationsproduct liefert, so kann diese chromhaltige Kohle auch davon herrühren, dass das angewandte Anthracen Carbazol enthielt.

Zur Darstellung des Anthrachinons sind noch verschiedene Methoden angegeben worden, und hat z. B. Henniges die folgenden vorgeschlagen:

Das von ihm angewandte Anthracen enthielt 40 Proc. sublimirtes (?) Anthracen. Ein Theil desselben wurde mit 10 Proc. Manganchlorür gemischt, mit Wasser zu einer dicken Paste angerührt, und beinahe zum Sieden erhitzt. Zu diesem Gemisch wurde eine Lösung von Chlorkalk hinzugefügt. Das niedergeschlagene Manganoxyd, welches fein vertheilt und gleichmässig mit dem Anthracen gemischt war, wirkte als ein Ueberträger des Sauerstoffs vom Chlorkalk herrührend auf das Anthracen; nach drei Stunden war alles Anthracen oxydirt. Die Metalloxyde wurden mit Schwefelsäure extrahirt und das Rohanthrachinon durch Sublimation gereinigt. Es stellte sich heraus, dass dieses Anthrachinon chlorhaltig war, ein weiterer Versuch aber, durch Anwendung von mehr Chlor Dichloranthrachinon zu erhalten, lieferte nicht die gewünschten Resultate. An Stelle des Manganchlorürs wurden nun Platinchlorid und Kobaltchlorür angewandt. Die erhaltenen Anthrachinone waren in beiden Fällen chlorhaltig. Im Fall Manganchlorür angewandt wird, ist die Einwirkung am energischsten, gleichzeitig aber bilden sich auch grosse Mengen von Chlorproducten. Kobaltchlorid wirkt sehr langsam, und ein kleiner Theil des Anthracens wird nicht zu Anthrachinon oxydirt; es muss von letzterem durch Alkohol getrennt werden. Nach dem Kobaltchlorid wirkt am heftigsten Eisenchlorid, hierauf Kupferchlorid, und am wenigsten Platinchlorid. Es scheint, dass das Chlor nicht im Anthrachinon selbst enthalten ist, sondern in den Nebenproducten.

Zur Darstellung von Anthrachinon durch die Einwirkung von Nitraten auf sublimirtes Anthracen werden gleiche Theile von Anthracen und salpetersaurem Eisen mit Wasser angerührt und einer Temperatur von 100° ausgesetzt. Nach zwölf Stunden war die Ueberführung in Anthrachinon beendet; das Anthrachinon enthielt jedoch Nitroproducte. 10 g Anthracen gaben 3 g sublimirtes Anthrachinon. Die Darstellung von Anthrachinon wurde nun versucht durch Einwirkung von Mangandioxyd und verdünnter Schwefelsäure auf sublimirtes Anthracen. Der Braunstein wurde aufs Feinste gepulvert und durch ein Haarsieb gesiebt. Gleiche Gewichtstheile des Braunsteinpulvers und sublimirtes Anthracen wurden aufs Innigste gemischt, mit Wasser befeuchtet und mit einem Gemisch gleicher Volumen Schwefelsäure und Wasser behandelt. Es trat sofort eine lebhafte Reaction ein, welche später durch Erhitzen auf dem Wasserbade unterstützt wurde. Nach zwölfstündigem Erhitzen war alles Anthracen in Anthrachinon übergeführt und wurde nun so viel Schwefelsäure hinzugefügt, bis alles Manganoxyd gelöst war. Aus 100 g Anthracen wurden 110 g Anthrachinon erhalten. Das erhaltene rohe Anthrachinon konnte nur durch Sublimation gereinigt werden.

Diese Versuche wurden gemacht in der Hoffnung, eine billigere Oxydation als die mit Chromsäure gebräuchliche ausfindig zu machen. Die Oxydation mit Chlorkalk und einem Metalloxyd kann nicht als

Fabrikationsprocess empfohlen werden, da die Gegenwart der Chlorproducte die Reinigung des Anthrachinons erschwert. Salpetersaures Eisenoxyd giebt zu wenig und unreine Substanz. Die einzige Einwendung gegen die Methode mit Schwefelsäure und Braunstein ist die, dass das erhaltene Anthrachinon nicht auf nassem Wege gereinigt werden kann.

Zur Darstellung des Anthrachinons im Grossen wird Chromsäure, oder vielmehr ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure angewandt. Das Anthracen, am besten im sublimirten Zustande, wird in Wasser vertheilt, die entsprechende Menge Kaliumbichromat zugefügt, zum Sieden erhitzt, und die berechnete Menge Schwefelsäure zulaufen gelassen. Nach Beendigung der Reaction wird das Gemisch erkalten gelassen, filtrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Während man früher die Lösung des chromsauren Kalis möglichst concentrirt nahm, ist man in neuerer Zeit zum geraden Gegentheil übergegangen, und nimmt jetzt das Oxydationsgemisch so verdünnt als nur möglich. In concentrirter Lösung schmilzt das gebildete Rohanthrachinon sehr oft zu klumpigen, schmierigen Massen zusammen, während es bei der verdünnten Oxydation als zartes, kaum fühlbares Pulver erhalten wird. Auch die Menge des anzuwendenden Kaliumbichromats ist nach den technischen Erfahrungen bedeutend vermindert worden; während man früher die drei- bis vierfache Menge Kaliumbichromat vom Anthracen anwandte, hat man jetzt gefunden, dass die anderthalbfache Menge dieselben Dienste leistet.

Die resultirenden Lösungen von Chromalaun werden entweder krystallisiren gelassen, oder durch geeignete Operationen, z. B. Glühen mit Kalk, wieder in Chromsäure übergeführt.

Das getrocknete Rohanthrachinon wird mit Schwefelsäure auf 110° bis 120° erhitzt, die schwarze Masse der Einwirkung von Wasserdämpfen ausgesetzt, wodurch sich das Anthrachinon krystallinisch ausscheidet. Diese krystallinische Masse wird mit Wasser aufgekocht, filtrirt und gewaschen, nochmals mit heisser Sodalösung behandelt, und nach dem Filtriren und Waschen mit Wasser getrocknet. Man bemerkt hierbei, dass selbst wenn beim Waschen des sauren Anthrachinons das Waschwasser völlig farblos abläuft, bei nachfolgendem Waschen mit Sodalauge doch noch stark dunkelgefärbte Laugen erhalten werden, herrührend von Säuren, welche als solche in Wasser unlöslich sind, deren Natronsalze aber sich im Wasser lösen. Das schliesslich resultirende Anthrachinon bildet ein schwach grün gefärbtes, krystallinisches Pulver, welches etwa 93 bis 96 Proc. reines Anthrachinon enthält.

Ein anderer Process, welcher, wenn er im Grossen leicht ausführbar wäre und gute Resultate lieferte, sehr billig wäre, ist von J. J. Koch gefunden worden.

Nach diesem Verfahren wird ein Theil Anthracen mit ein bis fünf Theilen Braunstein erhitzt, wodurch das Anthrachinon direct sublimirt erhalten wird. Leider ist die Ausbeute an Anthrachinon nur gering, sie kann erhöht werden, wenn man dem Braunstein etwas Schwefelsäure zufügt, aber selbst dann ist die Ausbeute noch weit von der theoretischen entfernt.

Von den ferner genommenen Patenten seien nur noch die folgenden erwähnt:

Heinzerling und Mc. Gowan geben folgendes Verfahren an. Das rohe Anthracen wird mit Schwefelkohlenstoff gereinigt und mit einem Ueberschuss von Chlorkalk und ein wenig Wasser, mit oder ohne Zusatz von Salzsäure einige Zeit lang erhitzt.

Haller erhielt Anthrachinon als er Anthracen in Essigsäure gelöst, mit Chromylchlorid behandelte und Clauss, Gäss und Schultz erhielten dasselbe, als sie Anthracen in alkoholischer Lösung mit Chlor oder Brom behandelten.

Zur Reinigung des Rohanthrachinons ist vorgeschlagen worden, das rohe Product mit verdünnter Natronlauge und Zinkstaub zu behandeln, heiss zu filtriren und das Anthrachinon durch Einblasen von Luft zu fällen. Dieses Verfahren hat den Nachtheil, dass schon während des Filtrirens ein Theil des Hydroanthrachinons oxydirt wird und deshalb in den Rückständen verbleibt, und dass das etwa gegenwärtige Phenanthrenchinon ebenfalls durch Zinkstaub und Natronlauge reducirt wird. Das auf diese Art gereinigte Anthrachinon muss, um es für die fernere Behandlung geeignet zu machen, noch der Schwefelsäurereinigung unterworfen werden.

Das Anthrachinon sublimirt in schönen goldgelben Nadeln, bei der Sublimation im Grossen erhält man es leicht in dunkelgoldgelben, oft mehrere Zoll langen Säulen. Unter bestimmten Umständen, namentlich im Zustande der feinsten Vertheilung, ist es fast farblos, z. B. wenn es aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser ausgefällt wird. Aber auch dann ist es noch nicht vollständig farblos und die gelbe Farbe scheint unbedingt zu seinen charakteristischen Eigenschaften zu gehören. In Aether und Benzol ist es wenig löslich, letzteres löst es in der Hitze mehr als in der Kälte. Sein Schmelzpunkt liegt bei 273°. Seine Dampfdichte wurde von Gräbe zu 7,33 gefunden, während die Formel $C_{14}H_8O_2$ 7,20 erfordert.

Schützenberger hat ein isomeres Anthrachinon beschrieben, welches er bei Wiederholung der Experimente von Gräbe und Liebermann erhielt. Es krystallisirt in schönen rothen Nadeln, ähnlich dem Alizarin, von welchem es sich jedoch durch seine Unlöslichkeit in kaustischem Alkali und Ammoniak unterscheidet. Es geht in gewöhnliches Anthrachinon über, wenn seine Dämpfe auf 300° erhitzt werden. Erhalten wird es durch Einwirkung von Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure auf Chloranthracen.

Auerbach erhielt ein rothes Anthrachinon aus der gewöhnlichen Alizarinpaste. Wenn diese zur Trockne verdampft und sublimirt wird, so ist das Sublimat nicht völlig in Natronhydrat löslich, sondern hinterlässt orangerothe Nadeln, die in ihrem Aeussern vollständig dem Alizarin gleichen, sich aber von demselben durch ihre Unlöslichkeit in kaustischen Alkalien unterscheiden. Mit Zinkstaub und Natronlauge geben sie die charakteristische Anthrachinonreaction. Dieses rothe Anthrachinon scheint eine Verbindung von Anthrachinon mit Alizarin zu sein, denn wenn es mit Benzol geschüttelt wird und die benzolische Lösung mit kaustischem Kali behandelt wird, färbt sich das letztere blauviolett, während Anthrachinon auf die gleiche Art behandelt, keine Farbenreaction giebt.

Das Anthrachinon ist ausgezeichnet durch seine Stabilität. Es widersteht der Einwirkung oxydirender Agentien sehr energisch. Beim Schmelzen mit kaustischem Kali wird es in Anthrahydrochinon und Anthrachinonhydron übergeführt.

Brom wirkt in der Kälte nicht auf Anthrachinon ein, gleichgültig, ob dasselbe trocken oder in Schwefelkohlenstoff gelöst ist. Bei längerem Einwirken in zugeschmolzenen Röhren bei 160° entsteht Dibromanthrachinon.

Es wird durch reducirende Mittel weniger angegriffen als die Chinone des Benzols und Naphthalins. Im Verhalten und in der Bildung steht das Naphthochinon zwischen dem Chinon des Benzols und dem Anthrachinon. Chinon und seine Chlorsubstitutionsproducte werden leicht durch schweflige Säure reducirt; Dichlornaphthochinon wird durch dieses Reagenz nicht angegriffen, wird aber in das entsprechende Hydrochinon durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure übergeführt. Anthrachinon kann nicht in Dioxyanthracen durch Jodwasserstoffsäure übergeführt werden, vielmehr bildet sich hierbei, wie Liebermann und Topf gezeigt haben, ein Anthranol. (Siehe dieses.) Unter geeigneten Umständen, wenn z. B. das Anthrachinon mit Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor im verschlossenen Rohr auf 150° erhitzt wird, geht die Reduction noch weiter und es bildet sich Anthracen, gemischt mit etwas Anthracendihydrür.

Die Reduction des Anthrachinons gelingt am vollständigsten bei der Destillation mit Zinkstaub. Ein Theil Anthrachinon wird mit zehn Theilen Zinkstaub gemischt, diese Mischung in ein Verbrennungsrohr gebracht und noch etwas reiner Zinkstaub aufgefüllt. Das an dem einen Ende zugeschmolzene Verbrennungsrohr wird in einen Verbrennungsofen gebracht, wie bei der organischen Analyse von vorn nach hinten erhitzt, bis zur schwachen Rothgluth. Das Anthracen setzt sich hierbei in dem kalten offenen Ende des Verbrennungsrohres im reinen Zustande ab. Da der Zinkstaub, wenn für sich allein erhitzt, grosse Mengen von

Wasserstoff abgiebt, so wird die Reduction des Anthrachinons zu Anthracen durch folgende Gleichung leicht verständlich:

$$C_{14}H_8O_2 + H_2 + 2Zn = C_{14}H_{10} + 2ZnO.$$

Entgegengesetzt den Angaben Gräbe's und Liebermann's, dass das Anthrachinon oxydirenden Einflüssen ganz ausserordentlich widerstände, gelang es Wartha, das Anthrachinon weiter zu oxydiren. Wird eine Lösung von Anthrachinon in absolutem Alkohol im Reagenzrohr mit kaustischem Kali erhitzt, so bemerkt man bald, dass die Flüssigkeit gelb wird und sich in zwei Schichten theilt, eine untere, bestehend aus geschmolzenem Kali, und eine obere, die Lösung des Anthrachinons in Alkohol. Bei fortgesetztem Erhitzen wird die Lösung dunkler und schliesslich, wenn nur noch wenig Alkohol zugegen ist, braunschwarz. Die beiden Flüssigkeiten mischen sich unter starker Gasentwickelung; die Masse wird erst grün, dann dunkelblau und nimmt schliesslich bei fortgesetztem Erhitzen die charakteristisch blauviolette Farbe des Alizarinkalis an. Die Mischung wird nun erkalten gelassen und in Wasser gelöst. Die blauviolette Lösung wird mit Schwefelsäure gefällt, mit Aether extrahirt und kann aus dieser ätherischen Lösung das Alizarin mit all seinen charakteristischen Eigenschaften abgeschieden werden. Bei dieser Operation wird jedoch nur der geringste Theil des Anthrachinons verändert, man kann aber alles Anthrachinon durch wiederholtes Schmelzen mit Kali und Alkohol in Farbstoff überführen.

Wenn Zinnchlorid zu der alkoholischen Lösung des Anthrachinons hinzugefügt wird und diese Lösung, wie oben beschrieben, mit kaustischem Kali geschmolzen wird, bemerkt man eine eigenthümliche Erscheinung. Wenn das Zinnchlorid im Ueberschuss ist, wird die untere alkalische Schicht viel eher grün, als wenn die Schmelze ohne Zusatz von Zinnchlorid ausgeführt wird; die obere alkoholische Lösung wird feurig blutroth und beim Stehen im offenen Glase, oder wenn ein Luftstrom hindurchgeleitet wird, bedeckt es sich mit einer braunen Kruste. Wenn diese durch Schütteln der Flüssigkeit entfernt wird, bildet sie sich so lange von Neuem, als die Flüssigkeit die intensiv rothe Farbe zeigt. Der schwarzbraune Niederschlag kann durch Filtriren und Waschen und hierauf folgendes Schmelzen mit kaustischem Kali theilweise in Alizarin übergeführt werden. Wenn die oben erwähnte blutrothe Lösung nicht erkalten gelassen, sondern zum Schmelzen erhitzt wird, wird die Masse erst grün, dann blau und schliesslich violett. Ein Ueberschuss von Zinnchlorid verhindert die Bildung des Alizarins oft ganz und gar, ein geringer Zusatz desselben jedoch vergrössert die Ausbeute an Farbstoff. Die oben erwähnten Operationen können vortheilhaft nur mit kleinen Mengen ausgeführt werden, bei Anwendung grösserer Mengen wird fast nichts als braune humusartige Substanz gebildet. Die directe Oxydation des Anthrachinons kann viel ausgiebiger gemacht werden durch sorgfältiges Mischen desselben mit zwei Theilen Natriumäthylat und Schmelzen

dieses Gemisches mit kaustischem Kali. Man fügt zweckmässig das Gemisch von Anthrachinon und Natriumäthylat dem schmelzenden Kali zu; die Masse schäumt im Anfang stark, wird erst braunschwarz, dann völlig schwarz, nach und nach dick und nimmt schliesslich eine schwarzviolette Farbe an. Man erhält die schmelzende Masse etwa eine Viertelstunde lang auf derselben Temperatur, lässt erkalten, verdünnt mit Wasser und scheidet den Farbstoff mit Schwefelsäure ab. Hierdurch scheidet sich derselbe in braunen Flocken aus, welche sowohl mit unzersetztem Anthrachinon als mit humusartigen Substanzen, welche sich während des Schmelzens gebildet haben, gemischt sind. Das Gemisch wird mit Aether geschüttelt, wodurch hauptsächlich Alizarin neben wenig Anthrachinon gelöst wird; der reine Farbstoff wird der ätherischen Lösung durch Behandeln mit Alkali entzogen und diese Operation so lange mit demselben Aether wiederholt, als sich derselbe noch färbt. Die alkalischen Lösungen werden vereinigt mit Säure gefällt, filtrirt, gewaschen, getrocknet und sublimirt. Die geringen Mengen des anhängenden Anthrachinons können durch vorsichtiges Erhitzen im Sandbade auf 180° bis 200° entfernt werden, da das Alizarin erst bei einer Temperatur, die nahe bei 300° liegt, in den charakteristischen orangerothen Nadeln sublimirt.

Gräbe und Liebermann entdeckten eine andere Methode zur Zersetzung des Anthrachinons. Wird dasselbe in einer Silberschale mit kaustischem Kali auf 250° erhitzt, so nimmt die Masse bald eine blaue dem Alizarinkali ähnliche Farbe an, auf Zusatz von Wasser jedoch scheidet sich fast nichts als unzersetztes Anthrachinon ab. Wird die Einwirkung länger fortgesetzt, so wird das Anthrachinon stärker angegriffen; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich zwar immer noch unzersetztes Anthrachinon ab, aber bei Zusatz von Säure zum Filtrat erscheint ein voluminöser farbloser Niederschlag, welcher mit Wasserdämpfen überdestillirt und nur Spuren eines braunen Farbstoffs hinterlässt. Die Säure, welche im Verhältniss zum Anthrachinon in grossen Mengen entsteht, ist Benzoësäure und ist ihre Bildung deshalb interessant, als sie zeigt, dass das Anthrachinon beim Erhitzen mit Alkali in dieselben Bestandtheile zerfällt, aus welchen es bei der Synthese aus Benzoylchlorid gebildet wird.

Wenn Anthrachinon mit kaustischem Kali bei hoher Temperatur geschmolzen wird, so beobachtet man einen Zeitpunkt, bei welchem sich die Schmelze mit einer grünen irisirenden Haut bedeckt. Wird nun die Schmelze in Wasser gegossen, so erhält man eine prachtvolle kirschrothe Lösung. Beim schnellen Filtriren sieht man jedoch, dass sich das Filtrat unter Abscheidung weisser Flocken entfärbt. Löst man die Kalischmelze in Alkohol und tropft diese alkoholische Lösung in eine Säure, so erhält man einen citronengelben amorphen Niederschlag, welcher an der Luft bald weiss wird, sich in Alkali nicht mehr löst und Anthrachinon ist.

Der gelbe Körper, welcher sich in Alkali mit rother Farbe löst, ist noch nicht genauer untersucht worden, kann aber auch nach einer anderen Methode leichter und bequemer dargestellt werden. Wenn ein Gemisch von Anthrachinon und Zinkstaub mit wässerigem Kali übergossen wird, so färbt sich die Lösung schon in der Kälte roth. Die Einwirkung wird vollendet, indem man das Gemisch wenige Minuten auf 100° erwärmt. Wo die Luft zu der Lösung Zutritt hat, scheidet sich entweder Anthrachinon oder eine intermediäre Verbindung ab. Man filtrirt und fällt das Filtrat unter Luftabschluss mit einer Säure. Der gelbe Niederschlag wird durch ein Filter im Kohlensäurestrom filtrirt und im Plantamour'schen Trichter getrocknet. Der Filterrückstand löst sich schwierig in Schwefelkohlenstoff; Alkohol und Aether lösen ihn mit gelber Farbe und prachtvoll grüner Fluorescenz, der grösste Theil jedoch wird, wenn die Luft nicht abgeschlossen wird, in Anthrachinon übergeführt. Aus heisser Carbolsäure krystallisirt er in kleinen gelben Nadeln, concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit violetter Farbe, dieselbe geht jedoch fast sofort in eine gelbe über, wie sie die Lösung des Anthrachinons in Schwefelsäure zeigt.

Es ist möglich, dass das gelb gefärbte Reductionsproduct, welches sich in alkalischer Lösung mit rother Farbe löst, Anthrachinonhydron ist, und dass das Anthrahydrochinon selbst farblos ist.

In alkoholischer Lösung absorbirt das Anthrachinonhydron Sauerstoff und reducirt Barreswille'sche Lösung, doch macht das gleichzeitig ausgeschiedene Anthrachinon die Reaction undeutlich. Die Entstehung des Anthrachinonhydrons in der Kalischmelze wird durch den auftretenden freien Wasserstoff leicht erklärlich. Man kann es schliesslich noch erhalten, obgleich mit grösserer Schwierigkeit, wenn man Anthrachinon mit Alkohol, Natriumamalgam und wenig Kali erhitzt.

Monobromanthrachinon, $C_{14}H_7BrO_2$.

Mol.-Gew. 287.

Diese Verbindung entsteht durch Oxydation des Tribromanthracens.

Es krystallisirt in hellgelben Nadeln, welche unzersetzt sublimiren. Es ist wenig löslich in Alkohol, ziemlich reichlich löslich in heissem, weniger in kaltem Benzol. Beim Erhitzen mit schmelzendem Alkali verwandelt es sich nicht in das entsprechende Monooxyderivat, sondern liefert direct Alizarin.

Dibromanthrachinon, $C_{14}H_6Br_2O_2$.

Mol.-Gew. 366.

Wie schon oben bemerkt, kann Dibromanthrachinon auf zwei verschiedene Methoden erhalten werden. Es entsteht entweder durch directe Einwirkung von Brom auf Anthrachinon bei 160° (nicht wie

Gräbe und Liebermann angeben bei 100°). Die berechneten Mengen der beiden Substanzen werden in ein Glasrohr gebracht, dasselbe zugeschmolzen, das Anthrachinon mit dem Brom durch kräftiges Schütteln möglichst innig gemengt und im Oelbade so lange auf 160° erhitzt, bis alles oder beinahe alles Brom verschwunden ist, wozu jedoch eine lange Zeit erforderlich ist. Beim Oeffnen des Rohres entweichen grosse Mengen Bromwasserstoffsäure und der Rohrinhalt hat ein verändertes Ansehen angenommen; er wird aus Benzol umkrystallisirt. Diese Methode der Darstellung ist nicht sehr zu empfehlen, da sich stets harte Massen bilden, die Anthrachinon einschliessen und deshalb der Einwirkung des Broms entziehen. Die vortheilhaftere Methode zur Darstellung des Dibromanthrachinons ist die auf der Oxydation des Tetrabromanthracens beruhende. Ein Theil des letzteren wird mit 2 Thln. Kaliumdichromat und 5 bis 6 Thln. farbloser Salpetersäure vom specif. Gew. 1,4 in geräumigen Gefässen erhitzt. Die Reaction ist im Anfang sehr heftig, Brom entweicht in grossen Mengen und die Flüssigkeit schäumt stark. Sobald die Bromentwickelung aufhört, ist die Reaction beendet. Man verdünnt mit Wasser, sammelt die ausgeschiedenen gelben Flocken auf einem Filter, wäscht und krystallisirt aus Benzol um. Die Oxydation gelingt auch sehr gut mit Eisessig und Chromsäure.

Das Dibromanthrachinon krystallisirt in hellgelben Nadeln und sublimirt unzersetzt in derselben Form. Den Schmelzpunkt fand Diehl bei einem Dibromanthrachinon, welches durch directe Einwirkung von Brom auf Anthrachinon erhalten worden war, bei 236,5°, während Auerbach denselben bei einem durch Oxydation von Tetrabromanthracen erhaltenen Dibromanthrachinon zu 272,5° bestimmte. Ob hier eine Isomerie vorliegt oder ob auf irgend einer Seite ein Irrthum begangen ist, bleibt noch zu entscheiden.

Das Dibromanthrachinon ist wenig löslich in Alkohol, reichlicher in Benzol und Chloroform. Es tauscht sein Brom viel schwieriger gegen Hydroxyl aus, als die entsprechenden chlorürten oder bromürten Chinone des Benzols und Naphthalins. Aetzkali wirkt erst bei Temperaturen von über 200° ein, indem es Alizarin bildet, welches sich mit dem überschüssigen Alkali zu Alizarinkali verbindet:

$$C_{14}H_6Br_2O_2 + 2\,KHO = C_{14}H_6(HO)_2O_2 + 2\,KBr.$$

Das aus Tetrabromanthracen gewonnene Dibromanthrachinon enthält die Bromatome in der Stellung 1.2.

Tribromanthrachinon, $C_{14}H_5Br_3O_2$.

Mol.-Gew. 445.

Es entsteht aus dem Pentabromanthracen beim Behandeln mit Eisessig und Chromsäure. Es ist ziemlich leicht löslich in den höheren Homologen des Benzols und in Eisessig, schwerer in Schwefelkohlenstoff,

Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Es sublimirt in breiten glatten Nadeln und schmilzt bei 365° C. Beim Schmelzen mit kaustischem Natron giebt es glatt Purpurin, auch Aetzkali giebt dieses zuerst, bei überschüssigem Aetzkali und gesteigerter Temperatur bildet sich aber Oxypurpurin. Die Stellung der Bromatome ist also 1.3.4.

Ein isomeres Tribromanthrachinon erhielt Diehl durch Behandeln von Dibromanthrachinon mit der berechneten Menge Brom und Jod bei 250° C., sowie aus Anthrachinon beim Behandeln mit Bromjod bei 275° C. Es ist leicht löslich in heissem Benzol und Aether, aus welchen Lösungen es durch Alkohol gefällt wird. Es löst sich ferner leicht in Toluol, Nitrobenzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn. Es schmilzt unzersetzt bei 180° und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt in kleinen schwach gelben Nadeln. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Wärme mit gelbrother Farbe aufgenommen, durch Wasser aber wieder unverändert gefällt. Salpetersäure löst es mit röthlicher Farbe; bei längerem Erhitzen der Lösung entsteht ein in Benzol mit röthlicher Farbe lösliches Nitroproduct.

Tetrabromanthrachinon, $C_{14}H_4Br_4O_2$.

Mol.-Gew. 524.

Es entsteht aus Hexabromanthracen bei der Oxydation mit Eisessig und Chromsäure. Es ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich und scheidet sich aus denselben immer wieder als Pulver ab; nur aus Schwefelkohlenstoff erhält man es in kleinen gelben Nadeln. Bei der Sublimation liefert es breite dünne Nadeln, resp. Blättchen mit stark eingeschnittenen Rändern, welche auch bei 370° noch nicht schmelzen. Beim Erhitzen mit Alkali liefert es Alizarin. Diehl erhielt, wie es scheint, ein isomeres, durch Behandlung seines Tribromanthrachinons mit Brom bei 320°. Die Reactionsmasse wird zur Entfernung niederer Bromürungsstufen mit Eisessig ausgekocht, der Rückstand sublimirt und hierbei schön gelbe Nadeln erhalten. Dasselbe Tetrabromanthrachinon will Diehl auch bei der Oxydation des Hexabromanthracens erhalten haben. Er giebt jedoch den Schmelzpunkt zu 295° bis 300° an, während Hammerschlag fand, dass das so dargestellte Tetrabromanthrachinon bei 370° noch nicht schmilzt. Ebenso giebt Diehl an, dass es aus Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff in Schuppen krystallisire, während es Hammerschlag nur aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt erhalten konnte. Beim Schmelzen des Tetrabromanthrachinons mit Aetzkali oder Aetznatron erhielt Diehl ein Trihydroxylanthrachinon, welches aber mit keinem der bis jetzt bekannten Purpurine identisch zu sein scheint. Es löst sich in Natronlauge mit braunvioletter Farbe und mit eben derselben Farbe in Ammoniak und concentrirter Schwefelsäure. Alkohol oder Eisessig nehmen es mit

braunrother Farbe auf; aus letzterem krystallisirt es in kleinen verfilzten hellbraunen Nadeln.

Pentabromanthrachinon, $C_{14}H_3Br_5O_2$.

Mol.-Gew. 603.

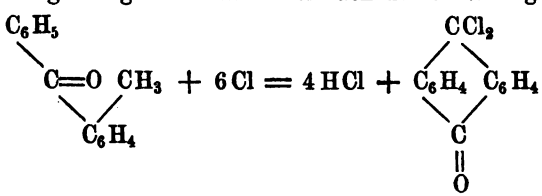
Es entsteht durch Einwirken von Bromjod auf Anthrachinon, wird aber durch weitere Einwirkung des Bromjods verändert. Leichter entsteht es bei der Oxydation des Heptabromanthracens. Es löst sich leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, schwer in siedendem Toluol und sublimirt ohne vorhergehende Schmelzung. Beim Schmelzen mit Aetzkali oder Aetznatron wird nicht alles Brom entfernt. Diehl glaubt, dass das Schmelzproduct ein Gemenge von Tribromdioxy- und Tetrabromoxyanthrachinon sei.

Anthrachinondichlorid, $C_{14}H_8Cl_2O$.

Mol.-Gew. 263.

Diese Verbindung wurde von Thörner und Zincke aus dem flüssigen Tolylphenylketon (ein Gemenge von p- und o-Tolylphenylketon) durch Einwirkung von Chlor erhalten. Am besten erhitzt man im Oelbade auf 110° bis 120° und leitet, wenn man 30 bis 50 g anwendet, acht bis zehn Stunden lang einen langsamen Strom von Chlorgas hindurch; beim Erkalten und längeren Stehen erstarrt die meistens röthlich oder bräunlich gefärbte Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche noch von öligen Producten durchtränkt ist. Letztere werden mit wasserfreiem Aether oder Ligroïn entfernt, und die zurückbleibende Krystallmasse aus heissem, völlig wasserfreiem Ligroïn umkrystallisirt.

Die Bildung erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:

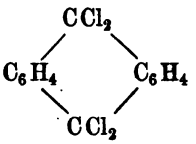


Es krystallisirt aus heissem Ligroïn, Benzol oder Toluol und Aether in schönen glänzenden durchsichtigen Prismen, die bei 132° bis 133° schmelzen. Bei Gegenwart von Wasser zersetzt es sich leicht; in feuchter Luft wird es unter Abgabe von HCl trübe und überzieht sich mit einer Schicht von Anthrachinon. In absolutem Alkohol und in Eisessig ist das Chlorid in der Kälte scheinbar ohne Zersetzung löslich, beim Erwärmen tritt sofort Zersetzung ein und die Lösungen erstarren zu einem Brei von Anthrachinon. Aehnlich wirkt reine Salpetersäure. Die Einwirkung von Wasser bei erhöhter Temperatur ist nicht so ener-

gisch, sie erstreckt sich nur auf die Oberfläche der Krystalle. Für sich im zugeschmolzenen Rohre auf 230° bis 240° erhitzt tritt theilweise Verkohlung ein, Salzsäure wird frei und es bildet sich Anthrachinon. Bei vorsichtigem Erhitzen im offenen Rohre tritt gegen 200° Zersetzung ein unter Freiwerden von Salzsäure, ohne dass sich jedoch Anthrachinon bildet.

Der leichte Uebergang in Anthrachinon bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol klärt die Natur der Verbindung auf; dieselbe muss dem Benzophenonchlorid an die Seite gestellt und als Anthrachinon aufgefasst werden, indem ein O durch 2 Cl vertreten ist.

Thörner und Zincke behandelten dieses Anthrachinondichlorid in der Hoffnung, das Cl durch H zu ersetzen, bei erhöhter Temperatur mit HJ erhielten sie aber auch hierbei nur Anthrachinon. Mit PCl_5 behandelt, liefert das Dichlorid bei 150° bis 160° einen chlorreicheren Körper, welcher aus Ligroïn und Aether umkrystallisirt werden kann und in kleinen, weissen, warzenförmig gruppirten Nadeln erscheint, die bei 203° bis 204° schmelzen. Seine Lösung besitzt eine schöne blaue Fluorescenz. Die Formel ist $C_{14}H_8Cl_4$. Der Körper ist aber so beständig, dass er kaum ein Tetrachlorid von der Formel



sein kann, sondern wahrscheinlich durch Vertretung von H durch Cl entstanden ist.

Die o-Benzylbenzoësäure giebt bei Behandlung mit PCl_5 ebenfalls gechlorte Anthrachinone in Gestalt von gelben Blättchen, die bei 101° bis 104° schmelzen und wahrscheinlich mit dem Einwirkungsproduct von PCl_5 auf Benzhydrylbenzoësäure identisch sind.

Die o-Benzoylbenzoësäure giebt mit PCl_5 ebenfalls gechlortes Anthrachinon, welches bei 169° bis 170° schmilzt und in schönen gelben Nadeln krystallisirt.

Dichloranthrachinon, $C_{14}H_6Cl_2O_2$.

Mol.-Gew. 277.

Diese Verbindung wird auf ähnliche Weise wie das Dibromanthrachinon erhalten. In seinen äusseren Eigenschaften gleicht es vollständig der Bromverbindung; es krystallisirt in gelben Nadeln, löst sich schwierig in Benzol, jedoch leichter als die entsprechende Bromverbindung. In Alkohol und Aether ist es schwer löslich.

Beim Schmelzen mit Kali liefert es Alizarin.

Trichloranthrachinon, $C_{14}H_5Cl_3O_2$.

Mol.-Gew. 311,5.

Es wird erhalten durch Erhitzen von Anthrachinon mit Perchlorantimon auf 180°. Die dunkelgefärbte Reactionsmasse giebt durch Auskochen mit Salzsäure ein gelbes Pulver, welches sich in Eisessig, Chloroform und Toluol löst und daraus krystallisirt erhalten werden kann; siedendes Benzol löst es nur wenig.

Es schmilzt bei 284° bis 290°, sublimirt bei höherer Temperatur unter starker Verkohlung in Nadeln und liefert beim Schmelzen mit Aetznatron Purpurin. Die Chloratome haben also die Stellung 1.3.4.

Tetrachloranthrachinon, $C_{14}H_4Cl_4O_2$.

Mol.-Gew. 346.

Es entsteht bei Einwirkung von Perchlorantimon auf Dichloranthrachinon bei 200° bis 220°, sowie bei der Oxydation des Hexachloranthracens:

$$C_{14}H_4Cl_6 + O_2 = C_{14}H_4Cl_4O_2 + 2\,Cl.$$

Es schmilzt bei 320° bis 330°, sublimirt unter starker Verkohlung. In Chloroform, Toluol und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich; heisses alkoholisches Kali oder concentrirte Schwefelsäure greifen es nicht an.

Pentachloranthrachinon, $C_{14}H_3Cl_5O_2$.

Mol.-Gew. 380,5.

Es entsteht, wenn Dichloranthrachinon mit 7 bis 8 Thln. Antimonpentachlorid auf 250° erhitzt wird, leichter jedoch durch Oxydation des Heptachloranthracens. Es ist ein sehr beständiger Körper, sublimirt ohne zu schmelzen und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich; nur Nitrobenzol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Chloroform nehmen merkliche Mengen davon auf.

Mononitroanthrachinon, $C_{14}H_7(NO_2)O_2$.

Mol.-Gew. 253.

Um Anthrachinon zu nitriren, wird es in der Hitze mit wenigstens 6 Thln., besser jedoch mit 10 bis 12 Thln. oder selbst noch mehr Salpetersäure vom specif. Gew. 1,48 bis 1,5 behandelt und die Lösung bei kleinen Mengen 30 bis 45 Minuten, bei grösseren Mengen entsprechend länger gelinde gekocht.

Hierauf wird die Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen, die ausgeschiedenen blassgelben Flocken mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Die Darstellung scheint also sehr einfach; doch ist das erhaltene Mononitroanthrachinon immer etwas anthrachinonhaltig; bei Anwendung chemisch reinen Anthrachinons bilden sich Nebenproducte nur in geringen Mengen.

Mononitroanthrachinon bildet ein blassgelbes Pulver und ist wie die meisten Anthrachinonderivate sehr elektrisch. Bei hoher Temperatur sublimirt es leicht in schwach gelb gefärbten, fast weissen Nadeln, welche bei 230° sich zu einer gelben Flüssigkeit verflüssigen. Es ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether, wenig löslich in Alkohol, reichlicher in Essigäther, Benzol, Chloroform und Terpentinöl, ebenfalls in Eisessig, woraus es in schönen Nadeln krystallisirt. Letztere lösen sich leicht mit bräunlich gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure und Anilin und bilden mit letzterem eine harzartige Verbindung, welche mit fuchsinrother Farbe in Essigsäure, Essigäther und anderen ätherischen Flüssigkeiten löslich ist. Es löst sich ebenfalls leicht in Nitrobenzol und kann aus dieser Lösung in schmalen monoklinen Säulen erhalten werden. Durch Behandeln mit concentrirter Salpeterschwefelsäure wird es leicht und vollständig in Dinitroanthrachinon übergeführt, welches sich theilweise sofort aus der sauren Lösung abscheidet.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des Mononitroanthrachinons gegen schmelzendes Kali. Alizarin wird in grossen Mengen gebildet, gleichzeitig jedoch tritt eine Reduction zu Anthrachinon ein.

Wird Mononitroanthrachinon mit 12 bis 16 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 200° erhitzt, so entweicht etwas schweflige Säure und die Flüssigkeit nimmt bald eine tief braunrothe Farbe an. Bei Zusatz von Zink verläuft die Reaction in derselben Weise. Wenn die erste Einwirkung vorüber ist, wird die Mischung etwas abkühlen gelassen und hierauf wieder so lange erhitzt, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Hierauf giesst man in kaltes Wasser, wäscht den schön rothvioletten Niederschlag mit kaltem Wasser aus, trocknet und reinigt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol.

Man erhält so den Körper in Form eines Pulvers, welches mehr oder weniger pfirsichblüthfarben gefärbt ist. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer dunkelkirschrothen Flüssigkeit, aus welcher rosenroth gefärbte, bei 240° schmelzende Nadeln sublimiren. Diese Verbindung ist fast unlöslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, Benzol und Eisessig mit tiefrother Farbe und krystallisirt namentlich aus letzterem Lösungsmittel sehr schön. Concentrirte Schwefelsäure löst sie leicht mit hellbraunrother Farbe, kaustisches Kali rothviolett, ebenso, jedoch weniger reichlich, Ammoniak. Concentrirte Salpetersäure bildet sofort eine braunrothe Lösung, die beim Kochen gelbroth wird, und aus welcher Wasser ein Nitroproduct in hellgelben Flocken fällt, welches leicht löslich in Kali ist und mit diesem geschmolzen Alizarin liefert.

Die Analyse dieses Körpers stimmt zu der Formel $C_{28}H_{16}N_2O_6$, wonach die Verbindung als Imidohydroxylanthrachinon betrachtet werden kann:

$$C_{14}H_6O_2\begin{Bmatrix}NH.HN\\OH.HO\end{Bmatrix}C_{14}H_6O_2.$$

Beim Erhitzen von Dinitronaphthalin mit concentrirter Schwefelsäure wird Naphthazarin gebildet, indem die Stickstoffgruppen einfach aus dem Nitronaphthalin entfernt werden. Dass in dem ähnlichen Mononitroanthrachinon dieselbe nur verändert und nicht in neue Dioxygruppen verwandelt werden, ist leicht verständlich, da die letzteren schon vorhanden sind.

Dinitroanthrachinon, $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$.

Mol.-Gew. 298.

Diese Verbindung wurde zuerst von Fritsche dargestellt und von ihm Oxybinitrophoton oder Reagenz genannt, weil sie in benzolischer Lösung mit Anthracen eine in schön violetten Blättchen krystallisirende Verbindung liefert und deshalb als Reagenz auf Anthracen betrachtet werden kann.

Es ist ein constanter Begleiter des Anthrachinons, wenn dieses aus dem Anthracen durch Erhitzen mit Salpetersäure dargestellt wird. Um es rein und in grösseren Mengen zu erhalten, behandelt man sublimirtes Anthrachinon mit etwa 15 Thln. eines Gemisches gleicher Volumen concentrirter Salpetersäure (specif. Gew. 1,5) und 66° Schwefelsäure. Das Gemisch wird auf 40° erhitzt und die Einwirkung durch gelindes Kochen beendet. Sobald die Lösung klar geworden ist, wird sie in eine grössere Menge kalten Wassers gegossen, wodurch sich das Dinitroanthrachinon in gelblichen Flocken abscheidet.

Es entsteht auch, wenn Anthrachinondisulfosäure mit Salpetersäure behandelt wird. Es werden hierbei die Schwefelsäurereste eliminirt und durch die Gruppen NO_2 ersetzt, entsprechend der Formel:

$$HSO_3 + NHO_3 = NO_2 + H_2SO_4,$$

eine Reaction, welche schon oft beobachtet worden ist.

Gräbe und Liebermann nennen das so dargestellte Dinitroproduct Isodinitroanthrachinon und sind der Theorie nach nicht weniger als 16 Dinitroanthrachinone darzustellen möglich. Anderson und Fritsche nannten das so dargestellte Product α-Dinitroanthrachinon.

Es ist fast unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether, wenig löslich in Alkohol und Benzol, reichlicher in Chloroform, woraus es in kleinen körnigen schwachgelben mikroskopischen Krystallen erhalten werden kann. Die durch Wasser gefällten Flocken bilden trocken ein hellgelbes lichtempfängliches Pulver.

Beim Erhitzen wird die Verbindung braun, backt bei 252° zusammen und sublimirt bei höherer Temperatur in kleinen braunen Krystallen, während gleichzeitig eine beträchtliche Menge zersetzt und verkohlt wird. Bei schnellem Erhitzen brennt sie ruhig ab, ohne dass die Abscheidung von Kohle beträchtlich ist. Die grösseren Krystalle, seien sie durch Sublimation oder durch Lösungsmittel erhalten, erscheinen unter dem Mikroskop als monokline Prismen, deren Endfläche ein Doma bildet, sind meist sägezahnartig gruppirt oder bilden gekreuzte oder gabelförmige Zwillingskrystalle. Sie wird durch concentrirte alkalische Lösungen nicht angegriffen, beim Schmelzen mit Alkali jedoch bilden sich braune humusartige Körper unter gleichzeitiger theilweiser Verkohlung, es entsteht etwas Alizarin, Ammoniak entweicht und ebenfalls ein Gas, welches einen glimmenden Holzspahn lebhafter erglühen lässt.

Reducirende Mittel verwandeln es in Diamidoanthrachinon. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entweichen grosse Mengen von Ammoniak, es bildet sich etwas Anthracen, gleichzeitig aber entsteht ein rother Körper von ekelhaftem Geruch, ähnlich dem der Pyridinbasen.

Wenn Dinitroanthrachinon einige Zeit mit Anilin gekocht wird, so löst es sich in demselben auf, die Flüssigkeit wird roth und löst sich in Wasser. Beim Versetzen mit Salzsäure entsteht zuerst eine schmutzig gelbbraune Lösung, welche auf weiteren Zusatz von Säure in eine schön fuchsinrothe übergeht, während gleichzeitig schwarze harzige Flocken ausgeschieden werden. Diese Flocken sind unlöslich in Wasser, Alkali und Alkohol, lösen sich aber leicht mit schön fuchsinrother Farbe in Schwefelkohlenstoff. Letzterer Lösung wird der Farbstoff durch Schütteln mit Wasser nicht entzogen, auch Alkohol nimmt nur wenig davon auf, scheidet aber auf Zusatz von kohlensaurem Natron ein gelbes Pulver ab. Wenn Seide mit der wässerigen Lösung des Farbstoffs, ehe dieselbe mit Säure behandelt war, gefärbt wird, so nimmt sie eine schön rosenrothe Farbe an, welche jedoch beim Waschen mit Wasser in ein schmutziges Gelb übergeht.

Wird Dinitroanthrachinon im Wasserbade mit einer concentrirten Lösung von Cyankali erhitzt, so wird der verbleibende Rückstand dunkelrothviolett. Beim Erhitzen im Sandbade erhält man ein zinnoberrothes Sublimat, während die rückständige Masse theilweise schmilzt und sich aufbläht. Wird dieser schwarze Rückstand mit Wasser ausgezogen, so entsteht eine dunkelrothe Lösung, aus welcher sich nach längerem Stehen tiefbraune Flocken absetzen, während eine kohleartige in Wasser unlösliche Substanz zurückbleibt.

Wird Dinitroanthrachinon mit concentrirter Schwefelsäure im Ueberschuss behandelt, so entsteht ein violetter Farbstoff. Bei ungefähr 200° entweicht etwas schweflige Säure und die anfänglich gelbbraune Farbe der Lösung geht in eine rothbraune über. Die Masse wird in kaltes Wasser gegossen, filtrirt und gewaschen, der verbleibende Rückstand in verdünntem Alkali gelöst, mit Säure gefällt und durch Lösen

in Alkohol und Verdampfung desselben als schwarze humusartige Substanz erhalten. Bei der Behandlung des rohen Farbstoffs bleibt ein anderer mehr blau gefärbter ungelöst zurück, welcher sich nur wenig in Alkali löst.

Der violette Farbstoff kann auch erhalten werden, wenn Anthrachinon direct mit einem Ueberschuss eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure erhitzt wird. Er löst sich in Wasser wenig mit pfirsichblüthener Farbe; ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther und Chloroform, wenig löslich in Benzol mit schön rothvioletter Farbe und kann aus diesem Lösungsmittel beim langsamen Verdunsten desselben als körnig krystallinische Masse erhalten werden. Beim schnellen Verdampfen, namentlich der alkoholischen Lösung, wird er in violettbraunen Canthariden ähnlich glänzenden Krusten erhalten. Concentrirte Essigsäure löst ihn mit schön fuchsinrother Farbe, concentrirte Schwefelsäure dagegen bildet eine hyazinthrothe Lösung.

Petersen betrachtet diesen violetten Farbstoff als Diimidodihydroxylanthrachinon, durch welche Constitution seine grosse Farbkraft erklärt wird, da (weil das Dihydroxylanthrachinon selbst, welches schon grosse Farbkraft besitzt) wasserstoffarme Stickstoffgruppen zugegen sind, welche gewöhnlich diese Farbkraft noch erhöhen. Da nun die in dem Diimidodihydroxylanthrachinon enthaltenen beiden Imidogruppen gegenseitig gebunden sein müssen, so folgt daraus, dass die Nitrogruppen des Dinitroanthrachinons, aus welchem der violette Farbstoff entsteht, eine benachbarte Stellung haben müssen.

Wenn in die alkoholischätherische Lösung des Diimidodihydroxylanthrachinons (Aether wird angewandt, um Alkohol zu sparen, da letzterer grosse Mengen salpetrige Säure absorbirt) salpetrige Säure eingeleitet wird, entfärbt sich die anfangs violett gefärbte Lösung und nimmt schliesslich eine hellbraune Farbe an unter gleichzeitiger Ausscheidung von wenig dunkelbraunen Flocken und körnigen Massen. Der Aether und ein Theil des Alkohols werden durch Erhitzen entfernt, die so concentrirte Lösung in viel Wasser gegossen und die hierbei entstehenden tiefgelben oder orangenen Flocken über Schwefelsäure getrocknet, da sie beim Erhitzen leicht zusammenbacken. Bei höherer Temperatur sublimirt die Verbindung und besitzt das Sublimat einen Geruch, der gleichzeitig an Saffran und Anthrachinon erinnert; das Sublimat bildet schön gelbe oder schwach hyazinthrothe, anscheinend orthorhombische Nadeln, die meist federförmig gruppirt sind, oder glasglänzende Blättchen mit grüngelb glänzenden Flächen. Sie erweichen bei 142°; schmelzen aber nur langsam. Sie sind unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Alkohol, namentlich in heissem, wenig löslich in Aether mit gelber Farbe. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit orangener Farbe, kaustisches Kali bildet eine himbeerrothe Lösung, welche beim Stehen hellrothe Flocken ausscheidet. Beim Schmelzen mit kaustischem Natron entsteht Alizarin. Die Analyse

dieser Verbindung führt zu der Formel $C_{14}H_7NO_5$, und wurde dieselbe von Petersen Oximidodihydroxylanthrachinon genannt.

Wenn Dinitroanthrachinon nur kurze Zeit mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird, bis die Lösung eine braune Farbe annimmt und sich schweflige Säure entwickelt, so setzen sich beim Erkalten kurze hellgelbe, säulenartige Krystalle ab, welche wahrscheinlich α-Dinitroanthrachinondisulfosäure, $C_{14}H_4(NO_2)_2(SO_3H)_2O_2$, sind. Die beiden Schwefelsäurereste nehmen hier jedenfalls die Stellung 6.7, d. h. die Stellen, welche die Hydroxyle im Alizarin einnehmen, ein.

Die Leichtigkeit, mit welcher Oximidodihydroxylanthrachinon oder α-Oximidoalizarin aus dem oben beschriebenen Körper erhalten wird, macht die Gegenwart der beiden Hydroxyle in dem violetten Farbstoff sehr wahrscheinlich.

Monoamidoanthrachinon, $C_{14}H_7(NH_2)O_2$.

Mol.-Gew. 223.

Mononitroanthrachinon wird durch reducirende Mittel leicht amidirt; am besten ist es, zu dieser Reduction Schwefelnatrium anzuwenden. Fein gepulvertes Mononitroanthrachinon wird mit einer mässig concentrirten wässerigen Lösung von Schwefelnatrium erwärmt, wobei die Lösung zuerst eine grüne Farbe annimmt. Dieselbe geht hierauf in violett über, während sich gleichzeitig mehr oder weniger intensiv roth gefärbte Flocken abscheiden. Man erhitzt noch einige Zeit zum Kochen, verdünnt mit Wasser und lässt vollständig erkalten, um möglichst wenig Amid in Lösung zu behalten, filtrirt und wäscht das Filtrum mit kaltem Wasser aus. Das so erhaltene α-Monoamidoanthrachinon erscheint, wenn trocken, als hell ziegelrothes Pulver, welches durch Sublimation als hellrothe rhombische Krystalle erhalten werden kann. Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter löslich in Essigäther, Chloroform und Benzol, ebenfalls in Eisessig, aus welchem es in schönen Krystallen erhalten werden kann. Es schmilzt bei 256°, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe, scheint aber mit Säuren keine Verbindungen einzugehen.

Das Monoamidanthrachinon bildet beim Behandeln mit schmelzendem Alkali eine dunkelblauviolette Schmelze, wird dieselbe jedoch mit Säure zersetzt, so scheidet sich nur wenig Alizarin aus.

Ein Monoamidoanthrachinon stellte auch v. Perger durch Erhitzen von Anthrachinonmonosulfosäure mit Ammoniak dar. Ob dieses Amidoanthrachinon aber mit dem von Böttger und Petersen durch Reduction des Mononitroanthrachinons erhaltenen identisch ist, konnte von v. Perger nicht nachgewiesen werden, da es ihm nicht gelang, das Mononitroanthrachinon zu erhalten. Das Monoamidoanthrachinon aus Anthrachinonmonosulfosäure schmilzt bei 302°. Die Acetylverbindung schmilzt bei 257°.

Diamidoanthrachinon; $C_{14}H_6(NH_2)_2O_2$.

Mol.-Gew. 238.

Diese Verbindung wurde von Böttger entdeckt und von ihm Anthracenorange genannt. Es ist ein Reductionsproduct des Dinitroanthrachinons, woraus es auf verschiedene Weise erhalten werden kann. Böttger gab zuerst folgende Methode an: Dinitroanthrachinon wird mit einer Lösung von Zinnoxydulnatron gemischt, wodurch eine schön smaragdgrüne Lösung entsteht, welche beim Kochen entfärbt wird und schön zinnoberrothe Flocken abscheidet. Diese werden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und sublimirt.

Wenn man nach dieser Methode arbeitet, erhält man oft schwere violette Flocken, welche eine Verbindung des Amidoanthrachinons mit Zinn sind. Sie lösen sich leicht in Alkohol mit violetter Farbe und wird diese Lösung auf Zusatz von Säuren roth, Alkali jedoch stellt die violette Farbe wieder her. Die Verbindung färbt Wolle, Seide und Baumwolle direct, die erhaltenen Farben sind jedoch unbestimmt und schmutzig.

Anstatt Zinnoxydulnatron kann man zur Reduction des Dinitroanthrachinons auch Zink und Salzsäure, Zinkstaub und Natronlauge, Schwefelnatrium oder Schwefelammonium anwenden. Letzteres ist ganz besonders zu empfehlen und dem Zinnoxydul vorzuziehen. Man braucht das Dinitroanthrachinon nur mit Schwefelammonium zu erhitzen, um sofort eine reichliche Ausscheidung rother Flocken von Diamidoanthrachinon zu erhalten.

Das Diamidoanthrachinon sublimirt leicht und ohne viel Kohle zu hinterlassen. Es schmilzt zu einer tief kirschrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer rothen Masse mit grünem Reflex erstarrt und aus welcher prachtvoll grünrothe flache Nadeln sublimiren, welche sich oft blumenkohlartig vereinigen. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als rectanguläre, wahrscheinlich rhombische Krystalle, welche bei 236° schmelzen, aber schon unter dieser Temperatur sublimiren.

Das α-Diamidoanthrachinon ist sehr wenig löslich in Wasser, nicht sehr reichlich löslich in Alkohol, Holzgeist, Aether, Aldehyd und Aceton, etwas reichlicher löslich in Essigäther und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Chloroform, Glycerin und Benzol.

Die Farben der Lösungen variiren von Himbeerroth bis Hyazinthroth. Aus der ätherischen Lösung kann es in kleinen Krystallen erhalten werden. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braungelber Farbe, beim Verdünnen mit Wasser jedoch wird es unzersetzt in rothen Flocken abgeschieden; verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure lösen es nur wenig und scheidet es sich aus diesen Lösungen nach und nach pulverförmig ab. Das Amid zeigt überhaupt nur sehr schwach

basischen Charakter. Wenn man versucht, vollständig trocknes Diamidoanthrachinon in einem Porcellanmörser zu pulverisiren, so wird jedes einzelne Theilchen so stark elektrisch und haftet dem Mörser so fest an, dass es nicht ohne Verlust entfernt werden kann.

Beim Schmelzen mit Natronlauge soll es nach Böttger's Angaben Alizarin liefern. Liebermann fand jedoch, dass der Farbstoff in alkalischer Lösung eine blauere Farbe besitzt und dass diese Lösung der Luft ausgesetzt einigermaassen andere Eigenschaften zeigt, als eine gewöhnliche Alizarinlösung. Derselbe Körper wurde von Liebermann erhalten, als Dinitroanthrachinon mit salpetriger Säure behandelt und dieses Product mit Kali geschmolzen wurde. Beim Kochen mit wässerigem Kali liefert obiges Product eine gelbe Lösung, weshalb man eine nur theilweise Ueberführung der NO_2-Gruppen durch salpetrige Säure annehmen kann.

Wenn die smaragdgrüne Lösung, welche beim Mischen des Dinitroanthrachinons mit Zinnoxydulnatron anstatt erhitzt zu werden mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, entsteht ein flockiger brauner Niederschlag. Nach dem Auswaschen, Trocknen und Lösen in Alkohol hinterbleibt nach dem Verdampfen des letzteren ein brauner Farbstoff, welcher sich in Essigäther oder Alkohol mit tief purpurrother Farbe löst.

Behandelt man das α-Diamidoanthrachinon mit stark rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, so werden die beiden Amidgruppen eliminirt und es entsteht Anthrachinonmonosulfosäure, welche mit der aus Anthrachinon dargestellten identisch ist.

Orthodiamidoanthrachinon oder Alizarindiamid, $C_{14}H_6(NH_2)_2O_2$.

Mol.-Gew. 238.

Es entsteht bei der Einwirkung von etwa $2^1/_2$ Theilen Ammoniak auf reines, trocknes Alizarin beim Erhitzen auf 180°. Ein Theil des hierbei gebildeten in Ammoniak unlöslichen Reactionsproductes löst sich in Alkohol mit rein blauer Farbe auf und wird aus dieser Lösung durch Wasser als blaue Flocken gefällt, die beim Reiben Kupferglanz annehmen und sehr dem Indigo gleichen.

Beim Kochen mit Alkali löst sich der Körper unter Ammoniakentwickelung mit violetter Farbe auf; aus der heissen Lösung fällen Säuren rothbraune Flocken aus, die auch bei längerem Kochen mit Alkali keinen Ammoniak mehr entwickeln. Die blaue alkoholische Lösung des Körpers wird auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge prächtig roth, auf Zusatz von Salzsäure wird sie beim Neutralisationspunkt wieder blau, durch einen Ueberschuss von Salzsäure aber zwiebelroth.

In Eisessig löst sich der Körper mit prächtig blauer Farbe auf und wird durch Wasser in dunkelblauen Flocken gefällt, welche an den Wänden des Glases haftend Goldglanz zeigen. In concentrirter Salz-

säure löst sich die reine Substanz mit brauner Farbe auf, nach Wasserzusatz fallen braunrothe Flocken aus, welche nach vollständigem Auswaschen wieder dunkelblau werden und sich in Alkohol mit blauer Farbe lösen. Selbst von concentrirter Schwefelsäure wird das Product nicht verändert; Wasser fällt aus dieser Lösung das Product unverändert aus.

Beim Behandeln mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung liefert es Erythroxyanthrachinon. Dieses Verhalten zeigt, dass das durch Alkali aus dem blauen Körper entstehende Product ein isomeres Amidooxyanthrachinon ist, dass also in dem ursprünglichen Diamidoanthrachinon ein NH_2-Rest loser gebunden ist und leichter durch Hydroxyl ersetzt werden kann als der andere.

Beim Erhitzen bis 130° beginnt es sich zu zersetzen, bei stärkerem Erhitzen schmilzt es unter Ammoniakentwickelung und verkohlt ohne zu sublimiren. Bei dauerndem Kochen löst sich der Körper allmälig mit blauer Farbe, die Lösung wird hierauf erst violett, dann rothviolett und schliesslich tritt Zersetzung ein. Durch fortgesetzte Einwirkung von Salzsäure und beim Schmelzen mit Alkali liefert es Alizarin.

Das Orthodiamidoanthrachinon färbt Thonerde- und Eisenbeizen in wässeriger Lösung nicht an, in alkoholischer Lösung jedoch und bei hinreichend langer Einwirkung entwickeln sich ziemlich echte graublaue Töne.

Azoverbindungen des Anthrachinons.

Diese Verbindungen sind besonders von Anderson und Fritsche studirt worden; sie entstehen, wenn Diamidoanthrachinon in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt wird.

Wenn Diamidoanthrachinon in Wasser gelöst und in dieses Gemisch salpetrige Säure eingeleitet wird, entsteht keine Diazoverbindung; anders verhält sich jedoch die alkoholische Lösung des Diamidoanthrachinons bei gleicher Behandlung. Die hyazinthrothe Lösung wird erst violett, dann braungelb und auf Zusatz von Wasser scheiden sich gelbe Flocken ab, welche regenerirtes Anthrachinon sind. Besser ist es daher, eine absolut alkoholische Lösung anzuwenden. Beim Einleiten von salpetriger Säure scheidet sich dann ein bräunlich-violettes Pulver aus, welches sich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe löst. Die wässerige Lösung giebt beim Kochen, oder wenn die kalte Lösung längere Zeit an der Luft steht, wieder Diamid neben anderen Zersetzungsproducten, ohne dass sich Stickstoff entwickelt.

Der braunviolette Körper hat seiner Analyse zufolge die Formel $C_{14}H_8N_4O_4$ und kann betrachtet werden als:

$$C_{14}H_6N\left\{\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}_2O_2,\ \alpha\text{-Dinitrosoamidoanthrachinon.}$$

$C_{14}H_6N\left\{\begin{matrix}HN\\O\end{matrix}\right\}_2O_2$, α-Dioximidoanthrachinon.

$C_{14}H_6(N_2OH)_2O_2$, Tetraazoanthrachinonhydrat.

Er kann betrachtet werden als ein Diamidoanthrachinon, welches zweimal mit der Gruppe $N\begin{matrix}H\\O\,N\end{matrix}$ verbunden ist, oder gemäss den Erfahrungen von Gräbe und Ludwig bei gewissen Naphthoverbindungen als Dioximidoamidoanthrachinon mit zweimal der Gruppe $N\begin{matrix}O\\HN\end{matrix}$ und kann den Reactionen dann folgender Ausdruck gegeben werden:

$$C_{14}H_6(NH_2)_2O_2 + 2NHO_2 = C_{14}H_6N\left\{\begin{matrix}HN\\O\end{matrix}\right\}_2O_2 + 2H_2O.$$

Das Dioximidoamidoanthrachinon ist wahrscheinlich das erste Einwirkungsproduct der salpetrigen Säure auf das Diamidoanthrachinon, daneben entsteht mehr oder weniger eines braunen, stark explodirenden, nicht mit violetter Farbe in Wasser, aber unter Aufschäumen und Stickgasentwickelung grossentheils mit brauner Farbe in Kali löslichen, in der Kalischmelze Alizarin liefernden Azokörpers, den man aus in Chloroform gelöstem Diamid fast rein erhält. In Chloroform ist das Diamid nämlich weit löslicher als in Aether und Essigäther, die Wirkung der salpetrigen Säure auf eine solche Lösung ist daher viel energischer. Die Analysen Böttger's und Petersen's passen gut auf die Formel:

$C_{14}H_6\left\{\begin{matrix}N_2NO_2\\N_2NO_2\end{matrix}\right\}O_2$, Tetraazoanthrachinonnitrit.

Die Bildung dieser beiden Azokörper würde also nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:

$$C_{14}H_6(NH_2)_2O_2 + 2NHO_2 = \underset{\text{Dioximidoamidoanthrachinon}}{C_{14}H_6\left\{N\begin{matrix}HN\\O\end{matrix}\right\}_2O_2} + 2H_2O,$$

$$C_{14}H_6(NH_2)O_2 + 4NHO_2 = \underset{\text{Tetraazoanthrachinonnitrit}}{C_{14}H_6\left\{\begin{matrix}N_2NO_2\\N_2NO_2\end{matrix}\right\}O_2} + 4H_2O.$$

Der noch heftiger explodirende Körper, der bis jetzt nur einmal erhalten werden konnte, ist wahrscheinlich:

$C_{14}H_6\left\{\begin{matrix}N_2NO_3\\N_2NO_3\end{matrix}\right\}O_2$, Tetraazoanthrachinonnitrat,

gewesen. Die stickstoffhaltigen Derivate sind bei den kohlenstoffreichen aromatischen Substanzen überhaupt weit mannigfacher, als bei den kohlenstoffärmeren.

α-Diazoanthrachinonnitrat, $C_{14}H_7N_2O_2NO_3$.

Mol.-Gew. 297.

Wenn ein Strom von salpetriger Säure in eine Lösung von Monoamidoanthrachinon in Aethyläther geleitet wird, so wird die Lösung nach kurzer Zeit entfärbt und es fällt ein hellrothes oder schwefelgelbes Pulver aus, welches obige Zusammensetzung besitzt. Die Lösung des Amids in Essigäther wird nach und nach braun, wenn sie mit salpetriger Säure behandelt wird, ohne dass sie jedoch etwas abscheidet. Aus der Lösung in Chloroform scheidet sich bei derselben Behandlung eine braune Substanz ab, welche jedoch für eingehendere Untersuchungen nicht geeignet ist.

Die Diazoverbindung löst sich in Wasser nur wenig mit röthlicher Farbe, welche auf Zusatz von kaustischem Kali sofort blassgelb wird. In Alkohol und Essigäther ist sie reichlicher löslich, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen mit Wasser entweicht Stickstoff in reichlicher Menge, während sich gleichzeitig gelbe oder braune Flocken abscheiden, und die Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt. Die Flocken sublimiren nach dem Filtriren und Trocknen in glänzenden, citronen- oder goldgelben Nadeln oder Blättchen, welche die Reactionen des Oxyanthrachinons zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 323°. Die Ueberführung der Diazoverbindung in den Hydroxylkörper verläuft nach folgender Gleichung:

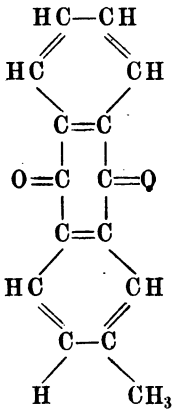
$$C_{14}H_7N_2O_2NO_3 + H_2O = C_{14}H_7O_2OH + N_2 + NHO_3,$$

während die azodirten Producte des Diamids nur beim Schmelzen mit Kali Alizarin liefern. Die Azoverbindung ist ziemlich beständig, giebt aber fortwährend salpetrigsaure Dämpfe ab, verpufft schwach beim Erhitzen unter Zurücklassung von Kohle.

Methylanthrachinon, $C_{15}H_{10}O_2$.

Mol.-Gew. 222.

Diese Verbindung entsteht bei der Oxydation des Methylanthracens in alkoholischer Lösung, und schmilzt bei 162° bis 163°. Nach Hammerschlag kommt ihr folgende Structurformel zu:



Ein isomeres Methylanthrachinon erhielten Wachendorf und Zincke aus der Alizarinfabrik von Meister, Lucius und Brüning in Frankfurt a. M. Dieses schmolz bei 177° bis 179°, krystallisirte aus Alkohol in langen, feinen Nadeln von hellgelber Farbe und sublimirte in fast farblosen Nadeln, welche bei 177° bis 178° schmolzen.

Das Methylanthrachinon löst sich wenig in Aether, Aceton, Chloroform und siedendem Alkohol, weniger in Eisessig und Benzol. Aus diesen Lösungen krystallisirt es in kleinen gelben Nadeln. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge zeigt es die gewöhnliche Anthrachinonreaction. Mit Schwefelkohlenstoff und Brom einige Zeit im Wasserbade im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, entsteht eine fein krystallinische Bromverbindung, welche beim Schmelzen mit Aetzkali bei 180° bis 200° eine dem Alizarin ähnliche Verbindung liefert. Zu demselben Körper gelangt man, wenn man Methylanthrachinon mehrere Stunden lang mit fünf bis sechs Theilen rauchender Schwefelsäure auf 250° bis 270° erhitzt, das Gemisch, noch ehe es vollständig erkaltet ist, in Wasser giesst und diese Lösung mit kohlensaurem Kalk oder Baryt neutralisirt.

Die Kalk- resp. Barytsalze werden durch wiederholtes Auskochen mit Wasser und Filtriren vom Gyps resp. Schwerspath getrennt.

Die Lösungen der Baryt- oder Kalksalze werden mit kohlensaurem Kali oder Natron zersetzt, filtrirt und die Alkalisalze zur Trockne verdampft. Beim Schmelzen dieser Salze mit einem Ueberschuss von Aetznatron bei 200° zeigt die schmelzende Masse bald die Farben einer Alizarinschmelze, Säuren fällen aus der verdünnten Schmelze gelbe Flocken. Beim Sublimiren erhält man rothe, dem Alizarin ähnliche Nadeln.

Das Methylalizarin löst sich in Alkali mit blauvioletter Farbe, mit Baryt- oder Kalksalzen bildet es blaue, unlösliche Niederschläge. Es schmilzt bei 250° bis 252° und färbt Eisen- und Thonerdebeizen mit dem Alizarin ähnlichen Farben an. Kundt, welcher dieses Methyl-

alizarin einer eingehenden spectroskopischen Untersuchung unterwarf, konnte in dem Spectrum des Methylalizarins keine Abweichungen von dem des gewöhnlichen Alizarins finden. Hiernach ist es also noch fraglich, ob der erhaltene Farbstoff überhaupt Methylalizarin ist, da sich während der Schmelze mit Alkali unter Abspaltung einer CH_3-Gruppe ganz gut gewöhnliches Alizarin bilden könnte.

Methanthrenchinon, $C_{15}H_{10}O_2$.

Mol.-Gew. 222.

Dieses Isomere des Methylanthrachinons entsteht, wenn Oudeman's Methanthren mit Chromsäure und Eisessig oxydirt wird. Fügt man zu der warmen Lösung des Methanthrens in Eisessig allmälig so viel Chromsäure hinzu, bis eine gelbgrüne Flüssigkeit entstanden ist, so fällt beim Versetzen mit Wasser das Methanthrenchinon in gelbrothen Flocken aus. Dieser Niederschlag wird nach dem Trocknen aus 70 Proc. Weingeist umkrystallisirt und die sehr fein krystallisirte Masse mit Aether einige Male abgewaschen, um etwaiges unoxydirtes Methanthren sowie die isomere Säure $C_{15}H_{10}O_2$ zu entfernen, während das Methanthrenchinon in Aether unlöslich ist. Dieses Methanthrenchinon ist ein fein krystallinisches Pulver von der Farbe des trocknen Schwefelcadmiums. Unter dem Mikroskop erkennt man es als ein Haufwerk von scharf ausgebildeten rhombischen Blättchen.

Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Die Farbe der alkoholischen Lösung gleicht einer wässerigen Lösung von Kaliumdichromat. Methanthrenchinon schmilzt bei 187° und destillirt bei höherer Temperatur unverändert.

Durch wässerige schweflige Säure wird es allmälig in Hydromethanthrenchinon verwandelt.

Dibrommethylanthrachinon, $C_{15}H_8Br_2O_2$.

Mol.-Gew. 380.

Es entsteht beim Kochen von Tetrabrommethylanthracen mit Salpetersäure und ist eine schwer lösliche, wenig gefärbte Verbindung.

Dimethylanthrachinon, $C_{16}H_{12}O_2$.

Mol.-Gew. 236.

Es wurde von Wachendorff und Zincke bei der Oxydation des Dimethylanthracens erhalten. Es krystallisirt aus heissem verdünnten Alkohol in kleinen, hellgelben Nadeln, welche bei 155° schmelzen und bei höherer Temperatur in fast farblosen, federförmig gruppirten, platten Nadeln sublimiren. In Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig löst es

sich leicht, ebenso in heissem Petroläther, weniger leicht in kaltem. Gegen Kalilauge und Zinkstaub verhält es sich wie gewöhnliches Anthrachinon.

Anthrachinonsulfosäuren.

Diese Sulfosäuren wurden von Gräbe, Liebermann und Caro zuerst dargestellt und beschrieben. Sie erhielten dieselben beim Erhitzen von Anthrachinon mit Schwefelsäure auf 280° und bemerkten dabei schon, dass das Säuregemisch sowohl Mono- als Disulfosäure enthalte, ohne jedoch die letztere genauer zu untersuchen. Erst sehr viel später theilte Caro mit, dass die Disulfosäure aus zwei Isomeren bestände, welche er mit α- und β-Säure bezeichnete, ohne aber Eigenschaften oder Entstehung der beiden Säuren anzugeben.

Zur Darstellung der Sulfosäuren bediente man sich im Anfang entweder englischer Schwefelsäure oder der gewöhnlichen Nordhäuser Schwefelsäure. Diese Säuren erforderten jedoch eine sehr hohe Temperatur, um sulfirend auf Anthrachinon einzuwirken; neben den schliesslich gebildeten Sulfosäuren entstanden Nebenproducte oder Zersetzungsproducte des Anthrachinons, wodurch die Ausbeute an Sulfosäuren eine ziemlich geringe wurde. Diesen Uebelständen, Anwendung der hohen Temperatur etc., half J. Koch (1873 in der Fabrik der Gebr. Gessert) durch Anwendung eines sehr hochprocentigen Oleums ab. Man stellte durch Eindestilliren von Schwefelsäureanhydrid in gewöhnliches Oleum eine rauchende Schwefelsäure dar, welche 40 Proc. bis 50 Proc. freies Schwefelsäureanhydrid enthielt, und liess diese Säure auf Anthrachinon einwirken. Die Einwirkung ging mit dieser Säure bei bedeutend niedriger Temperatur vor sich, man hatte es jetzt in der Hand, nach Belieben entweder Monosulfosäure für Alizarin oder die Disulfosäuren für die Purpurine darzustellen, und erhielt fast theoretische Ausbeuten. Die hochprocentige Schwefelsäure, welche früher von den Alizarinfabrikanten selbst dargestellt werden musste, wird jetzt von eigens zur Darstellung dieser Säure errichteten Fabriken geliefert.

Nach einer anderen, ebenfalls von Gräbe, Liebermann und Caro gefundenen Methode werden die Sulfosäuren erhalten, wenn Anthracen zuerst in die entsprechenden Sulfosäuren übergeführt wird und diese alsdann durch oxydirende Mittel in die entsprechenden Anthrachinonsulfosäuren verwandelt werden. Auf demselben Princip beruht auch die von Auerbach angegebene Methode, nur wird hier als oxydirendes Mittel die Schwefelsäure selbst angewandt. Letztere bildet zuerst Anthracendisulfosäuren, bei weiterem Erhitzen aber giebt die überschüssige Schwefelsäure Sauerstoff ab, welcher die erst gebildeten Anthracensulfosäuren oxydirt, während gleichzeitig schweflige Säure entweicht. Diese Entstehung der Anthrachinonsulfosäuren aus Anthracensulfosäuren zeigt, dass die Schwefelsäure anders substituirend auf

Anthracen einwirkt als die Halogene, denn während letztere zuerst den Wasserstoff der bindenden Kohlenstoffatome ersetzen, scheint die Schwefelsäure nur im Stande zu sein, Wasserstoff der Benzolkerne ersetzen zu können.

Letztere beiden Methoden der Darstellung der Anthrachinonsulfosäuren, so einfach sie auch erscheinen, sind wohl nie im Grossen ausgeführt worden, da sie dem zuerst angegebenen Verfahren in vielen Hinsichten nachstehen, und unter gewissen Umständen aus den Anthrachinonsulfosäuren aus Anthracensulfosäuren überhaupt kein wirklicher Farbstoff erhalten wird. Abgesehen jedoch hiervon sind die Nachtheile der letzten beiden Methoden die folgenden: Reines Anthracen ist Haupterforderniss, da die im Rohanthracen enthaltenen Verunreinigungen ebenfalls Sulfosäuren, letztere aber kein Alizarin liefern. Reines Anthracen ist aber in grossen Mengen sehr schwierig zu beschaffen. Die beliebige Darstellung von Alizarin oder Iso- resp. Flavopurpurin ist nach diesen Verfahren nicht möglich, da die Anthracenmonosulfosäure nur äusserst schwierig entsteht, die Anthracendisulfosäuren aber wesentlich aus solchen bestehen, welche bei weiterer Behandlung Anthrarufin und Chrysazin, aber kein Iso- oder Flavopurpurin liefern.

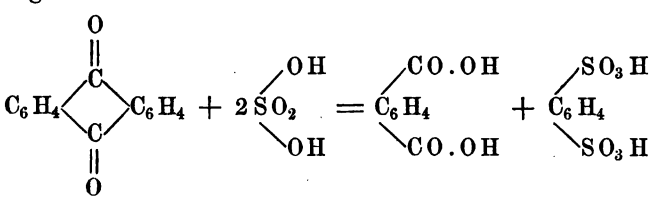
Mit Sicherheit sind bis jetzt drei Anthrachinonsulfosäuren bekannt, und zwar eine Monosulfosäure und zwei Disulfosäuren. Es sind jedoch noch viele andere Sulfosäuren möglich, und ist es sehr wahrscheinlich, dass jene Sulfosäure, welche aus dem Dibromanthrachinon durch Ersetzen des Broms durch die Schwefelsäurereste entsteht, nur isomer mit den jetzt bekannten beiden Disulfosäuren ist, und die beide Schwefelsäurereste in ein und demselben Benzolkern enthält, wie dies bei dem Dibromanthrachinon mit dem Brom der Fall ist.

Je nach der angewendeten Menge Schwefelsäure und der niedriger oder höher gesteigerten Temperatur wiegen entweder Monosulfosäure oder die Disulfosäuren vor. Erstere entsteht hauptsächlich, wenn Anthrachinon im Ueberschuss vorhanden ist und möglichst niedrige Temperatur angewandt wird. Die β-Anthrachinondisulfosäure scheint aus der Anthrachinonmonosulfosäure durch fortgesetzte Einwirkung von Schwefelsäure zu entstehen, während sich die α-Anthrachinondisulfosäure durch directe Einwirkung zweier Schwefelsäuremolecüle auf Anthrachinon bildet. Wird das Gemisch der verschiedenen Sulfosäuren durch Aetznatron oder Soda in die entsprechenden Natronsalze verwandelt, und diese wiederum mit Schwefelsäure behandelt, so wird das monosulfosaure Natron von Schwefelsäure kaum verändert und bleibt beim Behandeln mit Wasser, als in diesem schwer löslich, zurück, während die disulfosauren Natronsalze durch Schwefelsäure in, in Wasser leicht lösliche saure Salze übergehen, und so von dem anthrachinonmonosulfosauren Natron getrennt werden können. Die freien Sulfosäuren sind in Schwefelsäure wenig löslich, und deshalb erstarrt das Gemisch von Sulfosäure und Schwefelsäure beim Erkalten; es erfordert

alsdann eine grosse Menge Wasser und langes Kochen, um die Masse wieder vollständig in Lösung zu bringen. Besser ist es daher, das heisse Gemisch direct in Wasser zu giessen. Es scheidet sich zwar auch hierbei ein Theil der Sulfosäuren aus, aber in so feinem Zustande, dass er sich beim Kochen mit mehr Wasser leicht wieder löst. Zur Entfernung der Schwefelsäure bedient man sich zweckmässig der Ueberführung des Gemisches in die Kalk-, Baryt- oder Bleisalze; die sulfosauren Salze, leichter löslich als die schwefelsauren Salze, können durch Auskochen von den letzteren getrennt werden. Bei Arbeiten mit kleinen Mengen sind die Baryt- und Bleisalze zu empfehlen, beim Arbeiten im Grossen jedoch muss man sich der Kalksalze bedienen.

Weith und Bindschädler erhielten als Zersetzungsproduct des Anthrachinons bei der Sulfosäurebildung Phtalsäure, und zwar bildete sich dieselbe, wenn wiederholt aus Schwefelsäure umkrystallisirtes Anthrachinon mit Oleum auf 270° erhitzt wurde. Um diese Umsetzung ganz genau zu studiren, machten sie die Untersuchungen mit chemisch reinem Anthrachinon, welches sie vier bis sechs Stunden mit vier Theilen rauchender Schwefelsäure auf 270° erhitzten. Schweflige Säure entwich in reichlicher Menge, und gleichzeitig sublimirten farblose, lange Nadeln, welche bei 129° schmolzen und auch ihren sonstigen Eigenschaften zufolge als Phtalsäureanhydrid erkannt wurden. Die gebildete Phtalsäure betrug etwa 8 bis 9 Proc. vom angewandten Anthrachinon.

Diese Zersetzung zeigt, dass das Anthrachinon ein Ditolylketon ist, und dass die Phtalsäure aus dem Anthrachinon nach folgender Gleichung entsteht:



Die gebildete Benzoldisulfosäure, welche beim Schmelzen mit Kali, den Baeyer'schen Untersuchungen zufolge, Brenzcatechin liefern müsste, sollte in den Mutterlaugen des Alizarins zu finden sein. Bei gut geleiteter Führung der Bildung der Sulfosäuren entsteht die Phtalsäure nur in minimalen Quantitäten

Anthrachinonmonosulfosäure, $C_{14}H_7(SO_3H)O_2$.

Mol.-Gew. 288.

Die Monosulfosäure bildet sich, wenn Anthrachinon mit wenig Schwefelsäure bei niederer Temperatur behandelt wird. Die reine Säure

erhält man aus den Baryt- oder Bleisalzen durch genaue Zersetzung derselben mit Schwefelsäure oder besser durch Behandeln des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Beim Concentriren der Lösungen scheidet sich die freie Säure in feinen mikroskopischen, schwefelgelben Blättchen ab, welche in schwefelsäurehaltigem Wasser schwierig löslich sind. In heissem Wasser ist sie leicht löslich, ziemlich leicht löslich auch in kaltem Wasser; aus ihren wässerigen Lösungen wird sie durch Zusatz von Säuren gefällt.

Anthrachinonmonosulfosaures Natron, $C_{14}H_7(SO_3Na)O_2 + H_2O$.

Mol.-Gew. 328.

Das reine Natronsalz bildet dunkelgelbe, blättrige, meist blumenkohlartig vereinigte Krystalle. Bei der Darstellung im Grossen erhält man es aber meistens in grünlichen, silberglänzenden Blättchen. Die grünliche Färbung haftet den Krystallen ziemlich hartnäckig an, kann aber durch oxydirende Mittel, als z. B. Salpetersäure oder Chromsäure, entfernt werden.

Hundert Theile Wasser lösen bei 100° 18,88 Theile,
" " " " " 18° 5,59 "
monosulfosaures Natron.

Anthrachinonmonosulfosaurer Kalk,
$[C_{14}H_7(O_2)SO_3]_2Ca + 2H_2O$.

Mol.-Gew. 650.

Er entsteht durch Neutralisation der freien Monosulfosäure mit Kalkhydrat oder durch Fällen des monosulfosauren Natrons mit Chlorcalcium. In Wasser ist er etwas reichlicher löslich als das Barytsalz; jedoch in heissem nur wenig mehr als in kaltem. Er krystallisirt in nur undeutlich ausgebildeten Krystallen.

Anthrachinonmonosulfosaurer Baryt,
$[C_{14}H_7(O_2)SO_3]_2Ba + H_2O$.

Mol.-Gew. 729.

Das Barytsalz entsteht auf dieselbe Art wie das Kalksalz, und bildet undeutlich entwickelte, gelbe Krystalle, welche unter dem Mikroskop als Tafeln erscheinen. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, leichter in heissem. Sehr reichlich löst es sich in Eisessig, und kann daraus schön krystallisirt erhalten werden. Durch Salzsäure wird es nicht zersetzt und ist in derselben unlöslich.

Anthrachinonmonosulfosaures Blei, $[C_{14}H_7(O_2)SO_3]_2Pb + H_2O$.
Mol.-Gew. 799.

Das Bleisalz entsteht durch Neutralisation der Anthrachinonmonosulfosäure mit kohlensaurem Bleioxyd oder durch Versetzen des Natronsalzes mit einem löslichen Bleisalz. Es ist in Wasser, ziemlich schwer löslich, jedoch in heissem leichter als in kaltem, und krystallisirt aus der heiss gesättigten wässerigen Lösung in kugelförmig vereinigten mikroskopischen Krystallen.

Wenn das Kali- oder Natronsalz mit kaustischem Kali oder Natron erhitzt werden, so geht die anfangs farblose Lösung bei steigender Concentration durch Gelbroth in Violett über. Lässt man die Temperatur nicht hoch genug steigen, oder setzt man indifferente Stoffe, z. B. Kreide, zu der Schmelze hinzu, so behält dieselbe die gelbrothe Farbe bei. Beim Versetzen der gelbrothen Lösung mit einer Säure scheiden sich citronengelbe Flocken von Monooxyanthrachinon ab. Wird dasselbe mit einem Ueberschuss von Alkali geschmolzen, so wird noch ein Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt und es entsteht Dioxyanthrachinon, oder in diesem Falle Alizarin. Beide Reactionen verlaufen jedoch neben einander und können deshalb in der Praxis nicht scharf unterschieden werden. Die folgenden Gleichungen jedoch veranschaulichen den Gang der Reactionen:

$$C_{14}H_7(O_2)SO_3K + 2KOH = C_{14}H_7(O_2)OK + K_2SO_3 + H_2O,$$
$$C_{14}H_7(O_2)OK + KOH = C_{14}H_6(O_2)(OK)_2 + H_2.$$

Freier Wasserstoff scheint jedoch nicht aufzutreten, er wirkt entweder reducirend auf das Oxyanthrachinon ein oder auf die Monosulfosäure, welche er zu Anthrachinon reducirt, das oft im künstlichen Alizarin gefunden wird. Er kann aber auch das Alizarin zu Hydroalizarin reduciren, welches späterhin bei Zutritt der Luft durch den Sauerstoff derselben wieder zu Alizarin oxydirt wird. Führt man die Schmelze des anthrachinonmonosulfosauren Natrons in sehr verdünnter Lösung und unter Druck aus, so erhält man eine gelbbraune Schmelze, welche auf Zusatz von Säuren schön grüne Flocken fallen lässt, die wahrscheinlich die Hydroverbindung des Oxyanthrachinons sind.

Aus obigen Umsetzungen der Anthrachinonmonosulfosäure, der Bildung von Oxyanthrachinon und Alizarin geht hervor, dass in der Anthrachinonmonosulfosäure der Schwefelsäurerest zu einem der bindenden Kohlenstoffatome die Metastellung einnehmen muss, da das Chininzarin beim Behandeln mit Jodwasserstoff und Phosphor ein Reductionsproduct liefert, welches bei der Oxydation Erythroxyanthrachinon giebt. Weil aber nach Baeyer's Untersuchungen die Hydroxyle im Chinizarin die Parastellung einnehmen, so muss im Erythroxy-

anthrachinon das Hydroxyl benachbart zu dem einen bindenden Kohlenstoff stehen, da ferner das Oxyanthrachinon beim weiteren Schmelzen mit Kali Alizarin liefert und in demselben die beiden Hydroxyle die Orthostellung besitzen, so bleibt für das Hydroxyl im Oxyanthrachinon resp. für den Schwefelsäurerest in der Anthrachinonmonosulfosäure nur die Metastellung übrig.

Anthrachinonmonosulfochlorid, $C_{14}H_7(SO_2Cl)O_2$.

Mol.-Gew. 306,5.

Es entsteht leicht, wenn trockne Anthrachinonmonosulfosäure mit Phosphorpentachlorid zusammengerieben wird. Wenn die Reaction vorüber ist, verdünnt man mit Wasser, wäscht das in Wasser unlösliche Chlorid auf dem Filter aus, trocknet und löst in siedendem Benzol. Nach einigem Stehen scheidet sich das Anthrachinonmonosulfochlorid in kugeligen Massen aus, welche keine krystallinische Structur erkennen lassen. Es schmilzt bei 190° bis 191°.

Anthrachinondisulfosäuren.

Dieselben entstehen, wenn Anthrachinon mit einem Ueberschuss von starker Schwefelsäure bei hoher Temperatur und so lange erhitzt wird, bis sich die Masse in Wasser völlig löst. Beim Neutralisiren dieser Lösung mit Kali färbt sich dieselbe meist roth-violett, was davon herrührt, dass die oxydirende Wirkung der Schwefelsäure schon weiter gegangen ist und einen geringen Theil der anfangs gebildeten Sulfosäuren in Hydroxylanthrachinon übergeführt hat. Durch Ausschütteln der fertigen Sulfosäuren mit Aether kann man in der That denselben die gebildeten Farbstoffe entziehen, welche dann beim Verdampfen des Aethers in fester Form zurückbleiben, und direct zum Färben gebeizter Stoffe verwandt werden können.

Nach einer anderen von Gräbe, Liebermann und Caro angegebenen Methode entstehen die Disulfosäuren durch Oxydation der Anthracendisulfosäuren. Man erhitzt einen Theil Anthracen mit vier Gewichtstheilen Schwefelsäure von 1,848 specif. Gew. einige Stunden lang auf 100°, steigert hierauf die Temperatur auf 150°, und erhält sie auf dieser Höhe eine Stunde lang. Nach dem Erkalten verdünnt man mit drei Theilen Wasser, fügt für jeden Theil angewandten Anthracens zwei bis drei Theile Braunstein hinzu und kocht das Ganze einige Zeit lang. Zur völligen Beendung der Reaction concentrirt man das Gemisch, oder dampft dasselbe noch besser zur Trockne ein. Die Schwefelsäure wird mit Kalk neutralisirt, ein Ueberschuss desselben zur Fällung des Manganoxyduls hinzugefügt, die Masse filtrirt und so lange kohlen-

saures Natron hinzugefügt, als noch kohlensaurer Kalk ausgeschieden wird. Statt Braunstein können auch andere oxydirende Substanzen, wie Bleihyperoxyd, Chromsäure oder Salpetersäure angewandt werden. Bei Anwendung von Chromsäure muss der nicht reducirte Theil derselben, ehe kohlensaures Natron zugefügt wird, durch schweflige Säure reducirt werden; wenn man Salpetersäure benutzt, muss aus dem Oxydationsgemisch nach Beendung der Einwirkung der grösste Theil derselben durch Verdampfen entfernt werden.

Eine dritte Methode zur Bereitung der Sulfosäuren endlich ist von Perkin angegeben worden. Werden Dichlor- oder Dibromanthracen in der Kälte mit Schwefelsäure gemischt, so entsteht eine smaragdgrüne Lösung, welche Dichlor- oder Dibromanthracendisulfosäure enthält. Erhitzt man diese gechlorten resp. gebromten Sulfosäuren mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure, so geht nach und nach die grüne Lösung in eine braune über, schweflige Säure entweicht in reichlichen Mengen, ebenso Salzsäure, oder bei Anwendung von Dibromanthracen freies Brom, und bei 260° ist die Ueberführung in die Anthrachinonsulfosäuren beendet. Die Schwefelsäure wirkt also hierbei zuerst substituirend, späterhin oxydirend, wie folgende Formeln zeigen:

$$C_{14}H_8Cl_2 + 2SH_2O_4 = C_{14}H_6Cl_2(SO_3H)_2 + 2H_2O,$$
$$C_{14}H_6Cl_2(SO_3H)_2 + SO_4H_2 = C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2 + SO_2 + 2HCl,$$

oder für das Dibromanthracen:

$$C_{14}H_8Br_2 + 2SO_4H_2 = C_{14}H_6Br_2(SO_3H)_2 + 2H_2O,$$
$$C_{14}H_6Br_2(SO_3H)_2 + 2SO_4H_2 = C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2 + 2Br + 2SO_2 + 2H_2O.$$

Von theoretischem Interesse ist endlich noch die von Liebermann ausgeführte Synthese der Disulfosäuren durch Erhitzen von β-Benzoylbenzoësäure mit Schwefelsäure. Diese Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_{14}H_{10}O_3 - H_2O = C_{14}H_8O_2,$$
$$C_{14}H_8O_2 + 2SO_4H_2 = C_{14}H_6(SO_3H)_2O_2 + 2H_2O.$$

Wie eben schon gesagt, entstehen bei allen diesen Processen nicht einheitliche Säuren, sondern immer Gemische isomerer, von denen bis jetzt zwei genau bekannt und als α- und β-Disulfosäure bezeichnet sind. Genau genommen ist diese Bezeichnung unrichtig und sollte umgekehrt werden, da die β-Säure früher entsteht als die α-Säure.

α-Anthrachinondisulfosäure, $C_{14}H_6(SO_3H)_2O_2$.

Mol.-Gew. 368.

Sie bildet sich vorwiegend, wenn das Gemisch von Anthrachinon und Schwefelsäure längere Zeit einer hohen Temperatur ausgesetzt wird. Die saure Masse wird mit Bleicarbonat gefällt, der entstandene Nieder-

schlag mehrere Male mit Wasser ausgekocht, schliesslich mit concentrirter Schwefelsäure angerührt, gekocht, filtrirt, die gelbe Lösung mit Aether ausgeschüttelt, hierauf die wässerige Lösung der Säure mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die anfangs grüne Lösung der Säure wird beim Verdampfen an der Luft bald goldgelb, und hinterlässt die freie α-Sulfosäure als goldgelbe, krystallinische Masse.

Die α-Anthrachinondisulfosäure bildet eine goldgelbe, undeutlich krystallinische Masse, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Eisessig löst, in Benzol und Aether aber unlöslich ist.

Von der Stellung der beiden Schwefelsäurereste ist nur so viel bekannt, dass sie auf beide Benzolkerne vertheilt sind; über ihre Stellung den Ketonkohlenstoffen gegenüber wissen wir noch nichts.

Die α-Anthrachinondisulfosäure bildet mit Basen Salze, die meist in Wasser sehr wenig löslich sind, undeutlich krystallisiren und durch die stärkeren Säuren, Schwefelsäure ausgenommen, nicht zersetzt werden. Diese Salze haben ferner die Eigenschaft, sehr hartnäckig 1 Molecül Wasser zurückzuhalten, welches erst beim Erhitzen auf 150° entweicht.

α-Anthrachinondisulfosaures Natron, $C_{14}H_6(SO_3Na)_2O_2 + 7$ aq.

Mol.-Gew. 538.

Es entsteht beim Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Natron und scheidet sich beim Concentriren der Lösung als goldgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver ab. Ist das Salz nicht völlig rein, oder enthält es Spuren von Alkali, so färbt es sich beim Trocknen roth.

Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem. Mit überschüssigem Aetznatron färbt es sich schwach roth; wird diese Lösung eingedampft und geschmolzen, so bildet sich zuerst Anthraflavinsäure, bei weiterer Einwirkung Flavopurpurin, es sind jedoch eine sehr lange Zeit und hohe Temperatur erforderlich, um die Ueberführung der Sulfosäure in Flavopurpurin vollständig zu machen.

Mit einer Lösung von Bleiacetat versetzt, giebt die wässerige Lösung des Natronsalzes einen geringen weissen Niederschlag, aus der filtrirten Lösung setzen sich nach einiger Zeit gelbe mikroskopische Prismen ab. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt allmälig einen weissen käsigen Niederschlag. Chlorbaryum giebt sofort einen hellgelben Niederschlag, der in Wasser und Salzsäure sehr schwer löslich ist. Ebenso verhält sich der Niederschlag, welcher mit Chlorcalcium entsteht. Kalkwasser giebt nur eine rothe Färbung.

α-Anthrachinondisulfosaures Blei, $C_{14}H_6(SO_3)_2PbO_2 + 1$ aq.

Mol.-Gew. 591.

Es bildet sich beim Versetzen einer Lösung des Natronsalzes mit Bleizucker und scheidet sich nach kurzer Zeit als gelbe, krystallinische Masse ab. In Wasser ist es sehr schwer löslich.

α-Anthrachinondisulfosaurer Baryt, $C_{14}H_6(SO_3)_2BaO_2 + 1$ aq.

Mol.-Gew. 521.

Es scheidet sich sofort ab, wenn eine Lösung des Natronsalzes mit Chlorbaryum versetzt wird. Es bildet ein gelbes, amorphes Pulver, welches in Wasser sehr schwer löslich ist.

α-Anthrachinondisulfochlorid, $C_{14}H_6(SO_2Cl)_2O_2$.

Mol.-Gew. 405.

Phosphorpentachlorid wirkt sehr energisch auf α-Anthrachinondisulfosäure ein, Ströme von Salzsäure entweichen, und es bildet sich ein in Wasser unlösliches Product, welches durch Waschen mit Wasser, Trocknen und Umkrystallisiren aus siedendem Benzol gereinigt wird.

Das α-Anthrachinondisulfochlorid ist in Benzol sehr schwierig löslich, bei sehr langsamen Verdunsten des Benzols krystallisirt es in schönen goldglänzenden, monoklinen Tafeln, meist mit abgestumpften Ecken, beim schnellen Verdunsten erhält man grünlichweisse Blättchen. Beim Trocknen bei 100° und auch schon bei längerem Liegen an der Luft verlieren die Krystalle ihren Glanz. Sie schmelzen bei 243° bis 244°. Aus Eisessig krystallisirt es in sägeförmigen Blättchen, welche auch beim Trocknen bei 90° ihren Glanz behalten.

In Wasser ist das α-Anthrachinondisulfochlorid unlöslich, von verdünnter Natronlauge oder Ammoniak wird es nur schwierig verändert.

Kocht man das Sulfochlorid mit Alkohol, so löst es sich nach und nach auf und beim Erkalten erhält man kleine glänzende Nädelchen, welche bei 195° bis 200° schmelzen und chlorfrei sind. Der Alkohol reagirt sauer und giebt auf Zusatz von Silbernitrat einen weissen Niederschlag, so dass das neue Product jedenfalls der Diäthyläther der α-Anthrachinonsulfosäure ist.

β-Anthrachinondisulfosäure, $C_{14}H_6(SO_3H)_2O_2$.

Mol.-Gew. 368.

Diese Sulfosäure entsteht neben der Anthrachinonmonosulfosäure bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Anthrachinon bei niederer Temperatur. Sie scheint aus der Monosulfosäure selbst zu entstehen, indem in derselben noch ein Wasserstoff durch Schwefelsäure ersetzt wird, über die Stellung der Gruppen SO_3H ist aber ebensowenig bekannt, als bei der α-Anthrachinondisulfosäure.

Die β-Anthrachinondisulfosäure bildet prächtige, goldgelbe Blättchen, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, unlöslich aber in Aether und Benzol sind. Mit Basen bildet sie ebenfalls leicht Salze, welche wie jene der α-Disulfosäure hartnäckig ein Molecül Wasser zurückhalten, sich aber von denselben durch ihre leichtere Löslichkeit sowie durch ihr grosses Krystallisationsvermögen unterscheiden.

β-Anthrachinondisulfosaures Natron, $C_{14}H_6(SO_3Na)_2O_2 + 4\,aq.$

Mol.-Gew. 484.

Es entsteht durch Neutralisation der β-Säure mit kohlensaurem Natron, und kann leicht sehr schön krystallisirt erhalten werden. Zu diesem Zweck löst man es in wenig heissem Wasser auf und setzt soviel Alkohol zu, dass sich der entstehende Niederschlag beim Schütteln gerade noch löst. War die Lösung nicht zu concentrirt, und überlässt man sie einige Tage der völligen Ruhe, so scheidet sich das Natronsalz in schönen, goldgelben, sechsseitigen Prismen ab, die leicht 1 cm lang und 1 mm dick werden. Diese Krystalle sind einigermaassen lichtempfänglich, verlieren beim Trocknen ihr Krystallwasser und zerfallen zu einem blassgelben Pulver. War die weingeistige Lösung concentrirter, und wird sie während der Krystallisation schwach bewegt, so erhält man das Natronsalz als lange, weisse, seidenglänzende Nadeln, die auch beim Trocknen ihren Glanz ziemlich gut behalten.

Das β-anthrachinondisulfosaure Natron ist leicht löslich in Wasser und heissem Weingeist, schwer löslich in Alkohol. Mit überschüssigem Alkali färbt es sich in der Kälte schwach roth, mit schmelzendem Alkali setzt es sich leicht zu Isoanthraflavinsäure resp. Isopurpurin um.

Die wässerige Lösung des Natronsalzes giebt mit Silbernitratlösung vermischt nach einiger Zeit weisse, glänzende, tafelförmige Krystalle, welche sich beim Erhitzen auf 110° schwärzen. Bleiacetatlösung giebt auch nach längerem Stehen keinen Niederschlag. Chlorbaryum erzeugt einen in Wasser schwerer löslichen Niederschlag, der jedoch in heisser

verdünnter Salzsäure leicht löslich ist. Beim Erkalten dieser Lösung scheiden sich schöne farblose, mikroskopische sechsseitige Pyramiden aus. Chlorcalcium erzeugt, namentlich beim Kochen, einen prächtigen, aus langen vierseitigen, goldgelben Säulen bestehenden Niederschlag, der in heisser wässeriger Salzsäure leicht löslich ist. Kalkwasser erzeugt nur schwachrothe Färbung.

β-Anthrachinondisulfosaurer Baryt, $C_{14}H_6(SO_3)_2BaO_2 + 2\,aq.$

Mol.-Gew. 539.

Er entsteht, und zwar zuvörderst als pulveriger Niederschlag, wenn eine wässerige Lösung des Natronsalzes mit Chlorbaryum versetzt wird. Man filtrirt ab, wäscht einige Male mit Wasser und krystallisirt aus verdünnter Salzsäure um. Er wird so in prachtvollen, seidenglänzenden, langgestreckten sechsseitigen Pyramiden von nur äusserst schwach gelber Farbe erhalten. In Wasser ist er schwer löslich, leicht aber in verdünnter heisser Salzsäure; concentrirte Salzsäure löst nur sehr wenig.

Das Kalksalz, auf dieselbe Art dargestellt, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in schönen, goldgelben vierseitigen Prismen.

β-Anthrachinondisulfosaures Blei, $C_{14}H_6(SO_3)_2PbO_2 + 1\,aq.$

Mol.-Gew. 591.

Es wird erhalten durch Neutralisation der freien β-Anthrachinondisulfosäure mit Bleicarbonat und scheidet sich aus der wässerigen Lösung in gelblich weissen Krystallen aus, die unter dem Mikroskop als schöne verwachsene Nadeln erscheinen. Es ist leicht löslich in heissem Wasser, beim Erkalten scheidet es sich theilweise wieder ab.

β-Anthrachinondisulfosaures Silber, $C_{14}H_6(SO_3Ag)_2O_2 + 4\,aq.$

Mol.-Gew. 654.

Es entsteht beim Vermischen der Natronsalzlösung mit Silbernitratlösung, wobei es sich nach kurzer Zeit als weisse krystallinische, tafelförmige Blättchen abscheidet. Ueber Schwefelsäure getrocknet, behält das Silbersalz seine weisse Farbe bei, beim Trocknen im Luftbad bei 110° bis 115° färbt es sich braun. In siedendem Wasser ist es ziemlich leicht löslich.

β-Anthrachinondisulfochlorid, $C_{14}H_6(SO_2Cl)_2O_2$.

Mol.-Gew. 405.

Es entsteht durch Zusammenreiben äquivalenter Mengen β-Anthrachinondisulfosäure und Phosphorpentachlorid. Nachdem die Reaction vorüber ist, wäscht man mit Wasser aus, trocknet und krystallisirt aus Benzol um.

Das β-Anthrachinondisulfochlorid ist in siedendem Benzol sehr leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten entweder in glänzenden gelben Tafeln oder vierseitigen Prismen, welche bei 183° bis 184° schmelzen. Diese Krystalle verwittern beim Liegen an der Luft, schneller beim Trocknen bei 90°.

In Wasser ist das β-Anthrachinondisulfochlorid unlöslich, verdünnte Natronlauge und Ammoniak spalten Chlor ab.

Kocht man das β-Anthrachinondisulfochlorid mit absolutem Alkohol und filtrirt, so scheiden sich aus dem Filtrat nach einiger Zeit weisse, sternförmig gruppirte Nadeln ab, welche bei 175° schmelzen. Die Mutterlauge dieser Krystalle reagirt sauer, enthält Salzsäure. Die in Wasser unlöslichen Krystalle sind der Diäthyläther, $C_{14}H_6(SO_3C_2H_5)_2O_2$, der β-Anthrachinondisulfosäure.

Vertheilt man das feingepulverte β-Anthrachinondisulfochlorid in Salzsäure, fügt Zinn hinzu und erwärmt, so verwandelt sich das Sulfochlorid in braune Flocken, welche abfiltrirt werden. Diese Flocken lösen sich in Natronlauge mit rother Farbe, die Lösung lässt auf Zusatz von Säure schön gelbe Flocken fallen, welche noch schwefelhaltig sind. Der Körper ist eine geschwefelte Isoanthraflavinsäure, welche an Stelle der Hydroxyle die Gruppe SH enthält.

Anthrachinonmonocarbonsäure, $C_{14}H_7O_2.CO.OH$.

Mol.-Gew. 252.

Sie entsteht, wenn Methylanthracen in Eisessig gelöst, mit Chromsäure gekocht wird, und wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig leicht rein als gelbe krystallinische Masse erhalten. Sie sublimirt ohne Rückstand in gelben Nadeln, vollständig jenen des Anthrachinons gleichend. Der Schmelzpunkt liegt bei 283°, nach Hammerschlag bei 280°.

Sie löst sich sehr wenig in Eisessig, Holzgeist und absolutem Alkohol und ist fast unlöslich in Kohlenwasserstoffen, als Petroleum, Benzol, Toluol sowohl, als in Chloroform und Aether, leicht löslich aber in Aceton. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte mit gelber Farbe, auf Zusatz von Wasser wird die Lösung farblos unter Abscheidung

eines weissen flockigen Niederschlags. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure wird eine Anthrachinoncarbonsulfosäure gebildet, welche beim Schmelzen mit Kali Alizarincarbonsäure bildet. In einem nicht zu bedeutenden Ueberschuss von Natron ist die Anthrachinoncarbonsäure unlöslich, und aus einer wässerigen Lösung von anthrachinonmonocarbonsaurem Natron wird durch Zusatz von Alkali das Salz gefällt, welches dann in reinem Wasser wieder löslich ist.

Mit Zinkstaub und Natronlauge zeigt die Anthrachinonmonocarbonsäure dieselbe rothe Färbung, wie das Anthrachinon.

Beim Erhitzen mit Natronkalk auf ungefähr 300° verwandelt sie sich in Anthrachinon, indem die Masse eine rothviolette Farbe annimmt und gelbe Nadeln heraussublimiren. Bei höherem Erhitzen erhielt Liebermann zwar die violette Färbung, aber ein Sublimat von Blättchen. Dagegen spaltete sich die Anthrachinonmonocarbonsäure leicht nach der Gleichung:

$$C_{14}H_7\begin{cases}CO_2H\\O_2\end{cases} = C_{14}H_8O_2 + CO_2,$$

als sie über eine glühende Asbestschicht geleitet wurde. Nach Hammerschlag endlich soll beim Behandeln der Anthrachinonmonocarbonsäure mit Natronkalk sowohl, als beim Schmelzen mit Natronhydrat bei 180° bis 200°, Oxyanthrachinoncarbonsäure gebildet werden.

Die Anthrachinonmonocarbonsäure löst sich in essigsaurem Natron und oxalsaurem Ammoniak und wird aus diesen Lösungen nicht durch Essigsäure gefällt, eine Reaction, welche für alle Carbonsäuren der Anthrachinonderivate charakteristisch ist.

Anthrachinondicarbonsäure, $C_{14}H_6(CO.OH)_2O_2$.

Mol.-Gew. 296.

Sie entsteht durch Oxydation des Dimethylanthracens und findet sich in den alkalischen Lösungen, aus denen durch Alkali die Methylanthrachinoncarbonsäure gefällt ist. Sie bildet kleine gelbliche Wärzchen, welche über 300° schmelzen; sie ist in Alkohol, Aether und Benzol schwer löslich, jedoch löst Aether die frischgefällte Säure leichter. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorcalcium und Chlorbaryum aufgequollene, gallertartige Niederschläge. Wird die Lösung der Säure in concentrirter Kalilauge der Luft ausgesetzt, so tritt sofort eine violette Färbung ein, die beim Erwärmen an Intensität zunimmt. Schmilzt man die Säure mit Alkali, so erhält man eine Schmelze, welche sich in Wasser mit tiefvioletter Farbe löst; Säuren bringen in dieser Lösung einen amorphen, braunrothen Niederschlag hervor. Ob sich hierbei durch Abspaltung der CO_2-Gruppen Alizarin bildet, oder ob Alizarincarbonsäure entsteht, ist noch nicht erwiesen.

Methylanthrachinoncarbonsäure, $C_{14}H_6.CH_3.CO.OH.O_2$.

Mol.-Gew. 266.

Sie entsteht neben Anthrachinondicarbonsäure bei der Oxydation des Dimethylanthracens mit überschüssiger Chromsäure. Zur Trennung von der Anthrachinondicarbonsäure benutzt man am besten das Verhalten der Methylanthrachinondicarbonsäure, ein in überschüssiger Natron- oder Kalilauge unlösliches oder schwer lösliches Natron- resp. Kalisalz zu bilden. Man löst die Säuren in kohlensaurem Natron, concentrirt und fällt das Salz der Methylanthrachinoncarbonsäure durch festes Kali aus; es scheidet sich als gallertartiger Niederschlag ab, aus dem durch Salzsäure die freie Säure abgeschieden wird. Durch Lösen in Alkohol und langsames Verdunstenlassen wird sie gereinigt.

Sie ist in heissem Alkohol leicht löslich, beim Erkalten oder Verdunsten der Lösung scheidet sie sich in schneeweissen Flocken aus; ähnlich verhält sie sich in essigsaurer Lösung. Sie schmilzt bei 244° bis 246° und sublimirt in höherer Temperatur theilweise unzersetzt in Form kleiner spitzer Nädelchen.

Oxyanthrachinon, $C_{14}H_7(HO)O_2$.

Mol.-Gew. 224.

Dieser Körper wurde zuerst von Glaser und Caro als Nebenproduct bei der Fabrikation des Alizarins beobachtet und später eingehender von Gräbe und Liebermann untersucht. Die von diesen Forschern erhaltenen Analysenresultate machen es unzweifelhaft, dass es ein monohydroxylirtes Anthrachinon ist. Es entsteht aus der Anthrachinonmonosulfosäure durch Schmelzen mit Kali, und ist das erste Einwirkungsproduct des Alkalis auf die Monosulfosäure. Umgekehrt kann man es aus Alizarin erhalten, wenn dieses in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt wird, oder wenn man eine alkalinische Alizarinlösung mit Zinnchlorid kocht. Da Alizarin nur aus der Anthrachinonmonosulfosäure entsteht, so wird man das Oxyanthrachinon in grösserer Menge auch nur in dem Alizarin, welches im Handel als Blaustich vorkommt, finden. Es ist jedoch möglich, dass sich das Monooxyanthrachinon unter gewissen Umständen auch aus der Anthrachinondisulfosäure bilden kann. Beim Schmelzen der letzteren nämlich und bei Abwesenheit oxydirender Mittel wird ein Theil der Disulfosäuren durch den generirten Wasserstoff zu Anthrachinon reducirt; eine gewisse Menge der Disulfosäure wird hierbei jedoch auch zur Anthrachinonmonosulfosäure reducirt, welche alsdann durch gleichzeitige Einwirkung des schmelzenden Alkalis Monooxyanthrachinon liefert.

Oxyanthrachinon bildet sich auch aus Monobromanthrachinon, wenn dasselbe bei möglichst niedriger Temperatur mit Alkali geschmolzen wird. Synthetisch ist es von Baeyer und Caro durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Phenol erhalten worden. Wenn Phenol mit Phtalsäure und concentrirter Schwefelsäure gelinde erhitzt wird, färbt sich die Flüssigkeit, indem sich Phenolphtaleïn bildet, gelbroth, auf Zusatz von mehr Schwefelsäure bildet sich Phenolphtaleïnsulfosäure. Wird nun stärker erhitzt, so wird die Masse zuerst farblos, dann tiefroth und hierauf gelbbraun, welche letztere Färbung je nach der Dauer der Reaction und der Höhe der angewandten Temperatur immer intensiver wird. Auf Wasserzusatz scheiden sich gelbe oder braune Flocken aus, welche sich nach dem Auswaschen wie Monooxyanthrachinon verhalten. Die Bildung des Phtaleïns scheint nicht absolut nöthig zu sein, da Phenol, wenn es einem Gemisch von Phtalsäure und Schwefelsäure bei genügend hoher Temperatur zugefügt wird, dasselbe Verhalten zeigt, ohne vorher Phtaleïn zu bilden. Da Phenolsulfosäure, Phenoldisulfosäure und Oxysulfobenzid dieselben Resultate liefern, kann man wohl annehmen, dass das Phenolphtaleïn beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Phtalsäure und eine Phenolsulfosäure zerlegt wird, welche beiden Körper bei höherer Temperatur sich zu Oxyanthrachinon verbinden, indem gleichzeitig die Sulfosäuregruppe des Phenols durch die Phtalsäure verdrängt wird. Die Reactionen würden also folgenden Gleichungen entsprechend verlaufen:

$$C_8H_4O_3 + 2C_6H_5OH = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O,$$
$$C_{20}H_{14}O_4 + 4SO_4H_2 = C_8H_4O_3 + 2C_6H_6S_2O_7 + 3H_2O,$$
$$C_8H_4O_3 + C_6H_6S_2O_7 + H_2O = C_{14}H_8O_3 + 2SO_4H_2.$$

Anisol verhält sich ebenso, die Methoxylgruppe wird einfach durch die Hydroxylgruppe ersetzt, und selbst Anissäure liefert Oxyanthrachinon, indem sich gleichzeitig Kohlensäure und die CH_3-Gruppe abspaltet. Weniger bemerkenswerth ist die Bildung des Oxyanthrachinons aus Salicylsäure, da dieselbe beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Elimination von Kohlensäure Phenol liefert. Bei Anwendung kleinerer Mengen Salicylsäure verläuft die Reaction sogar noch besser, als wenn Phenol selbst angewandt wird.

Aus Obigem geht hervor, dass Anthrachinonderivate aus den drei isomeren Oxybenzoësäuren hergestellt werden können; bei Anwendung von Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure verläuft die Reaction nur bei Gegenwart von Phtalsäure, Metaoxybenzoësäure jedoch liefert Anthrachinonderivate schon, wenn sie mit Schwefelsäure allein erhitzt wird.

Das Oxyanthrachinon, wie es aus Phenol entsteht, ist kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus zwei Verbindungen, welche sich in wechselnden Mengen bilden. Durch Behandeln mit verdünntem Ammoniak und Barytwasser kann man die beiden Verbindungen trennen. Der eine Theil des Gemisches ist in diesen Mitteln mit gelbrother Farbe

leicht löslich, während der andere Theil mit Barytwasser einen dunkelrothen Lack bildet und in Ammoniak fast unlöslich ist. Die erstere Substanz ist das wohlbekannte Oxyanthrachinon, die letztere eine andere Verbindung, welche von Baeyer und Caro Erythroxyanthrachinon genannt wurde.

Um aus diesem Gemisch reines Oxyanthrachinon darzustellen, wird die Rohsubstanz wiederholt mit verdünntem Ammoniak ausgekocht; das tiefrothe Filtrat wird mit Salzsäure versetzt und die gelben Flocken nach dem Waschen mit Wasser mehrere Male mit kohlensaurem Baryt und Wasser ausgekocht. Das tiefgelbrothe Filtrat setzt beim Stehen an der Luft gelbe Nadeln ab, welche hauptsächlich aus Erythroxyanthrachinon bestehen. Das Filtrat von diesen Krystallen giebt auf Zusatz von Salzsäure einen gelben, gelatinösen Niederschlag, welcher beim Kochen compacter wird und beim Umkrystallisiren aus Alkohol schwefelgelbe Nadeln oder Blättchen liefert, welche in allen Eigenschaften mit dem Monooxyanthrachinon übereinstimmen.

Um Oxyanthrachinon in grösseren Mengen zu erhalten, schmilzt man am besten Anthrachinonmonosulfosäure mit zwei bis drei Theilen kaustischer Soda und drei bis vier Theilen Wasser bei möglichst niedriger Temperatur. Die Schmelze nimmt bald eine gelbrothe Farbe an, welche auf Zusatz von Säuren einen gelben Niederschlag giebt. Bei Anwendung von weniger Alkali und mehr Wasser erhält man zwar auch eine gelbrothe Lösung, dieselbe giebt jedoch auf Zusatz von Säuren einen grasgrünen Niederschlag, welcher wahrscheinlich aus Hydroxyanthrachinon besteht.

Um das Oxyanthrachinon von dem gleichzeitig entstehenden Alizarin zu trennen, kocht man es am besten mit kohlensaurem Kalk, Baryt oder Blei, wodurch die löslichen Salze des Oxyanthrachinons entstehen, während diejenigen des Alizarins ungelöst zurückbleiben. Man filtrirt und scheidet aus dem Filtrat das Oxyanthrachinon durch eine Säure ab. Zur Reinigung wiederholt man diese Operationen mehrere Male und sublimirt oder krystallisirt die Substanz mehrere Male aus Alkohol um. Beim Sublimiren erhält man das Oxyanthrachinon in schönen citronengelben Krystallen, beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether krystallisirt es in schönen gelben Nadeln.

Diese Trennungsmethode ist jedoch nicht ganz genau, da einerseits das Oxyanthrachinoncalcium in Wasser schwer löslich ist, andererseits aber sich Alizarincalcium in Wasser theilweise löst. Willgerodt schlug eine andere Methode vor, welche seiner Ansicht nach beinahe quantitative Resultate in der Trennung der beiden Körper liefert. Er löst das Gemisch von Alizarin und Oxyanthrachinon nach Entfernung der Säuren und Salze, sowie des Anthrachinons in wässeriger Kalilauge, deren Kaligehalt genau auf die angewandte Menge Alizarin berechnet ist, so dass eine vollständig neutrale Lösung von Alizarinkali entsteht. Dieselbe wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und wiederholt mit

Alkohol ausgekocht, und zwar so lange, bis die Farbe der Auskochungen braunviolett ist. Die Auskochungen werden vermischt und zur Trockne verdampft, der hinterbleibende Rückstand in Wasser gelöst und mit Säure gefällt, wodurch sich Oxyanthrachinon in strohgelben, gelatinösen Flocken abscheidet, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig gereinigt werden kann.

Bei Anwendung dieser von Willgerodt angegebenen Methode ist jedoch zuvor eine Analyse des zu reinigenden Gemisches nothwendig, da man ja sonst die anzuwendende Menge Alkali nicht berechnen kann; über diese Analyse macht jedoch Willgerodt keine Mittheilungen.

Das Oxyanthrachinon ist fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heissem Wasser, etwas reichlicher in Alkohol und Aether. Mit Basen und kohlensauren Salzen verhält es sich wie Alizarin, doch ist nur ein Wasserstoffatom durch Metalle ersetzbar. Die Salze sind meist in Wasser mit gelbrother Farbe löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit braunrother Farbe, Wasser fällt aber unverändertes Monooxyanthrachinon wieder aus. Beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung wird das Monooxyanthrachinon nach und nach in eine Sulfosäure verwandelt, welche sich in Alkali mit rothgelber Farbe löst. Aus einer Lösung in siedendem Eisessig krystallisirt es in langen gelben Nadeln. Gebeizte Zeuge färbt es nicht an. Sein Schmelzpunkt liegt bei 323°.

Oxyanthrachinonbaryum, $[C_{14}H_7O_2\ddot{O}]_2Ba$.

Mol.-Gew. 360.

Es scheidet sich aus der heiss gesättigten, wässerigen Lösung in gelben, mikroskopischen Nadeln ab, die in heissem Wasser etwas reichlicher löslich sind als in kaltem, sich nicht in Alkohol lösen. Durch Eindampfen einer wässerigen Lösung kann man es nicht erhalten, da es sich hierbei zersetzt. Versucht man aus einer Lösung des Oxyanthrachinons in Barytwasser den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure zu entfernen, so entfärbt sich die rothe Lösung vollständig, indem das zuerst gebildete Oxyanthrachinonbaryum in Baryumcarbonat und Oxyanthrachinon zerlegt wird. Kocht man jedoch den entstehenden Niederschlag wieder, so wird eine rothgelbe Lösung zurückgebildet, welche wieder aus Oxyanthrachinonbaryum besteht, während Kohlensäure entweicht. Aehnlich wie hier das Oxyanthrachinon bei der Siedehitze des Wassers das Baryumcarbonat zersetzt, vermag es auch den Marmor zu zerlegen.

Die Lösung des Oxyanthrachinons in Barytwasser ist anfänglich völlig klar, nach kurzer Zeit fällt fast vollständig ein rothes Salz aus. Dieses ist jedenfalls ein basisches Barytsalz des Oxyanthra-

chinons, versucht man es auszuwaschen, so löst es sich sehr reichlich, und die Waschwässer zeigen stark alkalische Reaction.

Acetyloxyanthrachinon, $C_{14}H_7O_2.O.C_2H_3O$.

Mol.-Gew. 266.

Es bildet sich beim Erhitzen von Oxyanthrachinon mit Essigsäureanhydrid auf 160°. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in schmalen, gelben Nadeln. Von alkoholischem Kali wird diese Acetylverbindung in der Kälte nicht zersetzt, in der Siedehitze wird aber die Acetylgruppe wieder abgespalten.

Dinitrophenyloxyanthrachinon, $C_{14}H_7O_2.O.C_6H_3(NO_2)_2$.

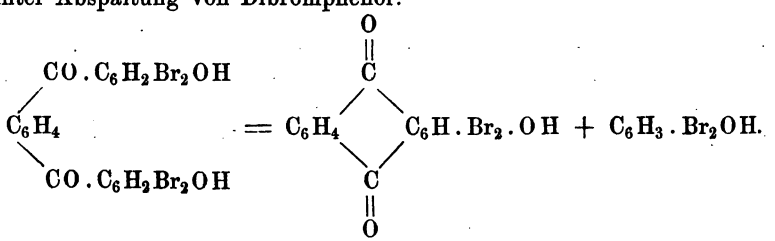
Mol.-Gew. 390.

Es wurde von Claus und Willgerodt durch Behandeln von Oxyanthrachinonkalium mit Dinitrophenylchlorür erhalten.

Dibromoxyanthrachinon, $C_{14}H_5Br_2O_2.OH$.

Mol.-Gew. 382.

Es entsteht, wenn Tetrabromphenolphtaleïn mit der 20fachen Menge Schwefelsäure 6 bis 8 Stunden auf 145° bis 150° erhitzt wird, unter Abspaltung von Dibromphenol:



Die Substanz wird aus der Schwefelsäureschmelze durch Wasser als grauer Niederschlag gefällt, welcher beim Umkrystallisiren aus Alkohol in röthlich gelben Nadeln erhalten wird. Es schmilzt bei 207° bis 208°, ist in Alkohol ziemlich schwer mit röthlichgelber Farbe ohne Fluorescenz löslich. Alkalien lösen es mit hellrothbrauner Farbe, Chlorbaryum giebt damit einen rothbraunen Niederschlag. Bei starkem Erhitzen zersetzt es sich zum Theil unter Bildung eines gelben Sublimats. Beim Erhitzen mit Aetznatron auf 200° liefert das Dibromoxyanthrachinon Alizarin. Jedenfalls tauscht hierbei das zuerst gebildete Bromalizarin das Brom gegen Wasserstoff aus.

Die Acetylverbindung krystallisirt in goldgelben Nadeln, welche bei 189° bis 190° schmelzen und unzersetzt sublimiren.

α-Amidooxyanthrachinon, $C_{14}H_6.NH_2.OH.O_2$.

Mol.-Gew. 239.

Es wurde von Liebermann und Troschke, durch Behandlung von Alizarin, welches zu diesem Zwecke völlig rein sein muss, mit Ammoniak bei 150° bis 200° erhalten. Dieselbe Verbindung entsteht auch schon bei 100°, wenn die Einwirkung hinreichend lange fortgesetzt wird. Bei Anwendung sehr starken Ammoniaks entsteht bei dieser Reaction nur ein Körper, welcher aus der purpurrothen Lösung durch Säuren in violettbraunen Flocken gefällt wird. Um das gebildete α-Amidooxyanthrachinon von dem etwa unzersetzt gebliebenen Alizarin sowohl, als von den Spuren eines anderen, gleichzeitig entstehenden Körpers (β-Amidooxyanthrachinon) zu befreien, behandelt man das Rohproduct mit Barytwasser, worin sich nur das α-Amidooxyanthrachinon löst. Die blaue Lösung wird mit einer Säure gefällt und der entstandene Niederschlag aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es so in Gestalt feiner brauner Nadeln, welche beim Trocknen Metallglanz annehmen. In Alkohol löst es sich verhältnissmässig leicht mit brauner Farbe, mit den Lösungen der kaustischen Alkalien und alkalischen Erden bildet es schon in der Kälte purpurrothe, in Wasser lösliche Salze. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothgelber Farbe, concentrirte Salzsäure beim Erhitzen, sehr wenig mit gelber Farbe. Beim Erhitzen schmilzt es bei 250° bis 260° und kann bei Anwendung einiger Vorsicht unzersetzt sublimirt werden.

Wird das α-Amidooxyanthrachinon in heisser alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht Oxyanthrachinon. Verdünnte alkalische Lösungen wirken beim Kochen nicht auf das Amid ein, schmelzendes Alkali jedoch führt es in Alizarin über. Sehr schön erhält man auch Alizarin, wenn das Amid mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 250° erhitzt wird. Das Alizarin scheidet sich hierbei in grossen orangenen Nadeln ab, welche völlig dem sublimirten Alizarin gleichen.

Die Acetylverbindung des α-Amidooxyanthrachinons entsteht schon, wenn das Amid mit Essigsäureanhydrid gekocht wird. Besser ist es aber, das Amid mit Essigsäureanhydrid gemengt im zugeschmolzenen Rohre auf 120° zu erhitzen. Man erhält so einen braungelben Krystallbrei, welcher durch Abtropfen von der Lauge getrennt, erst mehrere Male aus Eisessig, dann aus Alkohol krystallisirt und schliesslich als musivgoldglänzende Nadeln erhalten wird. Die Acetylverbindung schmilzt bei 170°. In Wasser ist sie unlöslich.

Interessant ist das Verhalten der Acetylverbindung gegen Alkalien. In verdünnten alkalischen Lösungen nämlich löst es sich mit braungelber

Farbe, Säuren fällen aber aus dieser Lösung die unveränderte Acetylverbindung wieder aus. Beim Kochen oder bei vorsichtigem Schmelzen mit Alkali entsteht jedoch Amidooxyanthrachinon. In Barytwasser löst sich die Acetylverbindung ebenfalls mit rothbrauner Farbe, und kann aus dieser Lösung durch Kohlensäure unverändert ausgefällt werden. Lässt man die Lösung in Barytwasser im kohlensäurefreien, verdünnten Raume verdampfen, so erhält man das Barytsalz als kleine violette Krystalle.

Aus diesem Verhalten geht hervor, dass in der Acetylverbindung die Acetylgruppe nicht den Wasserstoff des Hydroxyls, sondern ein Wasserstoffatom der Amidgruppe ersetzt hat.

Oxyanthrachinonsulfosäuren, $C_{14}H_6O_2.SO_3H.OH$.

Mol.-Gew. 304.

Genau bekannt sind bis jetzt nur zwei Oxyanthrachinonsulfosäuren, von welchen die eine aus Anthrachinondisulfosäure (α oder β?), die andere aus dem Monooxyanthrachinon entsteht. Nach Berger soll sogar die von Gräbe und Liebermann beschriebene und von Perkins untersuchte Oxyanthrachinonsulfosäure nicht obige Zusammensetzung besitzen, sondern sie soll eine Dioxyanthrachinonsulfosäure sein.

Oxyanthrachinonsulfosäure aus Oxyanthrachinon.

Erhitzt man chemisch reines Monooxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure auf 120° so lange, bis nur noch ein Theil des Monooxyanthrachinons auf Zusatz von Wasser gefällt wird, giesst die Masse in kaltes Wasser, filtrirt und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, so erhält man eine gelbe Lösung, welche beim Concentriren schön gelbe Krystalle des Barytsalzes absetzt, die beim genauen Neutralisiren mit Schwefelsäure die freie Oxyanthrachinonsulfosäure liefern. Die so erhaltene freie Säure wird zur Entfernung des noch etwa beigemengten unangegriffenen Monooxyanthrachinons mit Aether extrahirt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Diese Monooxyanthrachinonsulfosäure löst sich in kaltem Wasser verhältnissmässig schwer mit hellgelber Farbe, ist in Aether ganz unlöslich, leichter löslich in Alkohol und kann daraus krystallisirt erhalten werden. In Aetznatron löst sie sich mit rothbrauner Farbe auf, beim Concentriren fällt das Natronsalz, namentlich wenn ein Ueberschuss von Aetznatron vorhanden ist, theilweise aus.

In Ammoniak löst sich die Säure mit rothbrauner Farbe, Aetzbaryt in wässeriger Lösung giebt eine fast unlösliche rothbraune Fällung, Chlorbaryum giebt allmälig einen hellgelben Niederschlag, der sich in heissem Wasser löst und beim Erkalten wieder in hellgelben Flocken

ausscheidet, welche aus dem sauren Barytsalz der Oxyanthrachinonsulfosäure bestehen.

Durch Bleizuckerlösung entsteht eine braungelbe Fällung, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich ist. Durch Kalkwasser wird das braune Neutralsalz gefällt.

Wird das Natronsalz oder die freie Säure mit Aetzkali geschmolzen, so färbt sich die Schmelze schon bei 150° prächtig roth, als ob sie Isopurpurin enthielt, auf Zusatz von Säure jedoch wird kein Farbstoff gefällt; wird das Erhitzen fortgesetzt und die Temperatur der Schmelze erhöht, so tritt bei 190° Zersetzung ein, nachdem sich vorher, wie es scheint, durch directe Substitution eine Dioxyanthrachinonsulfosäure gebildet hat. Das nach dem Austritt des Schwefelsäurerestes entstehende Product gleicht ganz dem, welches aus der später zu beschreibenden Alizarinsulfosäure entsteht.

Isomer mit dieser ist nach Gräbe und Liebermann, sowie nach Perkins eine andere Oxyanthrachinonsulfosäure, welche als intermediäres Product beim Schmelzen der Anthrachinondisulfosäure mit Alkali entsteht. Aus welcher der beiden Disulfosäuren diese Oxyanthrachinonsulfosäure entsteht, ist nicht angegeben, da zu jener Zeit, als die betreffenden Veröffentlichungen erschienen, die Existenz zweier isomerer Anthrachinondisulfosäuren nicht bekannt war. v. Perger glaubt sogar, dass die erwähnte Oxyanthrachinonsulfosäure nicht eine Mono-, sondern eine Dioxyanthrachinonsulfosäure sei, und dass sie aus der Anthrachinondisulfosäure entstehe, indem in derselben zuerst ein SO_3H-Rest durch Hydroxyl ersetzt wird und gleichzeitig ein anderes Hydroxyl ein Wasserstoffatom substituirt. Die von Perger gegebenen Analysen sprechen sehr für diese Ansicht, doch sind ausführlichere Arbeiten zur definitiven Entscheidung dieser Frage erforderlich.

Zur Darstellung dieser Oxyanthrachinonsulfosäure wird Anthrachinondisulfosäure mit Aetzkali oder Aetznatron geschmolzen und zwar so lange, bis die Schmelze eine tief violettblaue Farbe angenommen hat. Man verdünnt die Schmelze jetzt mit Wasser, übersättigt mit Salzsäure, filtrirt und fällt das Filtrat mit Chlorbaryum. Wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, scheidet sich das saure Barytsalz sofort aus, verdünnte Lösungen müssen, um Krystalle zu erhalten, durch Eindampfen concentrirt werden. Das so erhaltene Salz wird wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, kann aber nur dann rein erhalten werden, wenn die Schmelze keine unzersetzte Anthrachinondisulfosäure mehr enthält. Verwendet man zur Darstellung der Oxyanthrachinonsulfosäure die β-Anthrachinonsulfosäure, so kann die entstehende Oxysulfosäure leicht durch Ueberführung in das Bleisalz von etwa unzersetzter Anthrachinondisulfosäure getrennt werden. Man braucht alsdann nur die Schmelze mit Salzsäure zu zersetzen, mit Bleicarbonat zu neutralisiren und mit Wasser auszukochen, um die unveränderte Anthrachinondisulfosäure zu entfernen, während die gebildete Oxyanthrachinonsulfosäure nebst etwa

gebildeten Hydroxylanthrachinonen als unlösliche Bleisalze zurückbleiben. Durch Zersetzung der letzteren mit Schwefelsäure wird die Oxyanthrachinonsulfosäure in Freiheit gesetzt und kann durch Ausschütteln mit Aether von den etwa mit in Lösung gegangenen Spuren von Hydroxylanthrachinonen befreit werden. Aus dem oben erwähnten Barytsalz erhält man die freie Säure durch genaue Neutralisation mit Schwefelsäure; beim Concentriren des Filtrats scheiden sich Krystalle ab, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

Die Oxyanthrachinonsulfosäuren bilden mit Basen zwei Reihen von Salzen. Wenn die wässerige Lösung derselben mit Alkali behandelt wird, so entsteht das neutrale Salz, in welchem sowohl der Wasserstoff des Hydroxyls, als der des Schwefelsäurerestes durch Alkalimetall ersetzt sind. Dieses Salz löst sich im Wasser mit rein blauer Farbe, wird auf Zusatz von wenig Salzsäure gelbroth, während mehr Salzsäure die freie Oxyanthrachinonsulfosäure ausscheidet.

Mit Chlorbaryum giebt die freie Oxyanthrachinonsulfosäure ein saures Barytsalz, $[C_{14}H_6(O_2)(OH)SO_3]_2Ba$, welches sich in kochendem Wasser leicht löst, weniger löslich in kaltem Wasser ist, noch weniger löslich in verdünnter Salzsäure. Die wässerige Lösung ist orange, wird aber auf Zusatz von Salzsäure gelb. Wird zu der wässerigen Lösung des sauren Barytsalzes Barytwasser hinzugefügt, so entsteht ein tiefblauer Niederschlag, der im Wasser unlöslich ist und aus dem neutralen Barytsalz, $C_{14}H_6O_2\overset{O}{\underset{SO_3}{}}Ba$, besteht. Aus diesem neutralen Salz kann durch Zusatz von Salzsäure wieder das saure Salz erhalten werden.

Die Kalksalze, Magnesia- und Bleisalze verhalten sich ähnlich dem oben beschriebenen Barytsalz. Eisenchlorid bildet einen schwarzbraunen Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $\left[C_{14}H_6O_2\overset{O}{\underset{SO_3}{}}\right]_3Fe_2$ besitzt. Dieses wird auf Zusatz von Salzsäure gelb und entspricht das so entstandene Salz wahrscheinlich der Formel $[C_{14}H_6O_2(OH)SO_3]_2Fe$. Letzteres löst sich in Wasser mit grünbrauner Farbe.

Silbernitrat giebt einen in Wasser leicht löslichen Niederschlag, frisch gefälltes Silberoxyd liefert rothviolette Flocken. Wird die Flüssigkeit, welche diese Flocken enthält, zum Sieden erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit tief braun und das Silber scheidet sich als metallisch glänzender Spiegel auf den Wandungen des Gefässes ab.

Wird Oxyanthrachinonsulfosäure (worunter hier immer das Gemisch der beiden aus der α- und β-Anthrachinondisulfosäure entstehenden Oxysäuren zu verstehen ist) mit Salpetersäure behandelt, so löst sie sich auf unter Entwicklung rother Dämpfe. Wird die Lösung dann im Wasserbade concentrirt, so scheiden sich schöne gelbe, blättrige Krystalle aus, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen und Seide rein gelb färben, ohne derselben gleichzeitig den grünlichen Stich, den Pikrinsäure hervor-

bringt, mitzutheilen. Wird die so gefärbte Seide mit Seifenlösung behandelt, so verschwindet die gelbe Farbe, erscheint aber wieder beim Eintauchen der Seide in angesäuertes Wasser. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist noch nicht bestimmt worden, nach der explosiven Natur desselben jedoch ist es wahrscheinlich, dass derselbe nicht mehr den Schwefelsäurerest enthält.

v. Perger machte einige Schmelzen mit den beiden isomeren Anthrachinondisulfosäuren und giebt die folgenden Reactionen der dabei erhaltenen Oxyanthrachinonsulfosäuren an, welche jedoch keine bemerkenswerthen Anhaltspunkte zur Unterscheidung derselben bieten.

	Oxyanthrachinousulfosäure aus α-Anthrachinondisulfosäure	Oxyanthrachinonsulfosäure aus β-Anthrachinondisulfosäure
Lösung:	braungelb,	gelbbraun,
Mit Aetznatron:	prächtig blaue Lösung,	ebenso
„ Aetzbarytlösung:	violett blaue, in überschüssigem Barytwasser unlösliche Fällung,	blaue, in Barytwasser unlösliche Fällung,
„ Sodalösung:	violettblaue Lösung,	blauviolett,
„ Ammoniak:	blaue Lösung,	mehr violette Lösung,
„ kohlensaurem Ammoniak:	violette Lösung,	Lösung mehr blau,
„ Baryumacetat:	blau violette Fällung,	mehr blaue Fällung,
„ Bleizucker:	„ „ „	„ „ „
„ Baryumchlorid:	gelbe Fällung,	ebenso,
„ essig. Thonerde:	kirschrothe Lösung,	kirschrothe Lösung,
„ „ Kupferoxyd:	violette Lösung,	violette Lösung,
„ „ Eisenoxyd:	braunschwarze Lösung,	grünschwarze Lösung,
„ „ Natron:	rothviolette Lösung,	mehr violette Lösung.

Beim Schmelzen mit Alkali geben die beiden Oxyanthrachinonsulfosäuren als Endproducte Iso- resp. Flavopurpurin.

Amidooxyanthrachinonsulfosäure, $C_{14}H_5O_2.NH_2.OH.SO_3.H$.

Mol.-Gew. 319.

Diese Säure entsteht, wenn reines α-Amidooxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure auf 130° erhitzt wird, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser nur noch eine schwache Trübung giebt. Man giesst hierauf die Masse in Wasser, lässt erkalten, filtrirt und behandelt die braune Lösung erst mit wenig Bleicarbonat, um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, filtrirt und versetzt das Filtrat vorsichtig mit Bleizucker. Das noch entstehende Bleisulfat wird durch Filtration entfernt, in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet und durch Ent-

fernen des Schwefelbleis und Verdampfen, die rohe Amidooxyanthrachinonsulfosäure erhalten. Durch Wiederauflösen in Wasser, Ausschütteln mit Aether, Verdampfen zur Trockne und Umkrystallisation aus Alkohol erhält man die reine Säure in Gestalt ziegelrother Krystalldrusen, die sich in Wasser mit rothbrauner Farbe lösen. Aetznatronlösung löst sie mit violetter Farbe, Ammoniak violettroth, Aetzbaryt giebt eine veilchenblaue Fällung, welche in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser reichlicher löslich ist. Mit Chlorbarium entsteht ein rothbrauner, in Wasser löslicher Niederschlag, Kalkwasser giebt einen rothvioletten, in Wasser löslichen Niederschlag, Bleizucker eine violette Fällung, mit Kupfer und Eisenacetat giebt sie rothbraune Salze. In Aether ist die Säure unlöslich, Eisenbeizen färbt sie schwach braun. Mit wässerigen alkalischen Lösungen gekocht entweicht keine Spur Ammoniak, erst durch schmelzendes Alkali wird sie unter Ammoniakentwicklung zersetzt.

Methyloxyanthrachinon, $C_{15}H_{10}O_3$.

Mol.-Gew. 238.

Es entsteht, wenn zwei Theile Kresol, drei Theile Phtalsäureanhydrid und hundert Theile Schwefelsäure sehr langsam auf 160° erhitzt und längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten werden; die Lösung wird in Wasser gegossen, die sich ausscheidenden Flocken abfiltrirt, getrocknet und mit Aether extrahirt. Nach Abdestilliren des Aethers löst man in Natronlauge und fällt mit Salzsäure wieder aus. Durch Sublimation der getrockneten Flocken erhält man das Methyloxyanthrachinon in goldgelben glänzenden Blättchen, welche jedoch keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigen.

Es löst sich in Baryt- und Kalkwasser mit rothbrauner Farbe.

Brommethyloxyanthrachinon, $C_{15}H_9Br.O_3$.

Mol.-Gew. 317.

Es bildet sich, wenn vier Theile Dibromorthokresolphtaleïn, ein Theil Phtalsäureanhydrid und hundert Theile Schwefelsäure fünf bis sechs Stunden auf 150° erhitzt werden. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen, und die sich ausscheidenden Flocken ähnlich wie oben bei Methyloxyanthrachinon angegeben behandelt. Der Schmelzpunkt liegt bei 205°.

Oxyanthrachinoncarbonsäure, $C_{15}H_8O_5$.

Mol.-Gew. 268.

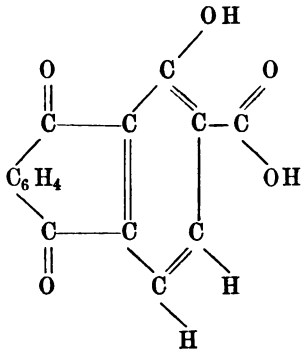
Wird das Natronsalz der Anthrachinoncarbonsäure mit sechs Theilen Aetznatron ungefähr sechs Stunden lang auf 200° erhitzt, so erhält man eine Schmelze, welche aussieht, als ob sie Alizarin enthielte; beim Ansäuern der Schmelze erhält man orange Flocken, welche ebenfalls genau das Aussehen des Alizarins besitzen. Allein dieser Körper ist dadurch von allen anderen Oxyanthrachinonen unterschieden, dass er sich in einer neutralen oder sauren Lösung von essigsaurem Natron oder oxalsaurem Ammoniak löst. Der Körper ist Oxyanthrachinoncarbonsäure.

Die Lösung der Oxyanthrachinoncarbonsäure in Aetznatron besitzt dieselbe Farbe, wie eine Alizarinlösung, ebenso entsprechen die Baryt- und Kalksalze den entsprechenden Verbindungen des Alizarins. Mit Alaunlösung giebt sie rothe Lacke, in essigsaurem Natron und oxalsaurem Ammoniak löst sie sich mit rothbrauner Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Essigsäure nicht gefällt. Ammoniak löst sie mit derselben Farbe wie Alizarin, mit Bleizuckerlösung erwärmt giebt sie einen röthlich braunen Niederschlag. Sie schmilzt bei 260° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung in orangegelben Nadeln. In Wasser ist sie sehr schwer löslich, Schwefelsäure löst sie mit gelbrother Farbe. Gebeiztes Zeug färbt sie ähnlich dem Alizarin, die Farben widerstehen jedoch nicht der Einwirkung von Seife.

Mit Natronkalk auf 300° erhitzt bleibt die Substanz unverändert, für sich längere Zeit bei der Schmelztemperatur erhitzt giebt sie Kohlensäure ab, doch scheint weder Alizarin noch Oxyanthrachinon gebildet zu werden.

Durch Sublimation über erhitztem Asbest oder aus einer, mit einem Uhrglas bedeckten Platinschale erhält man Alizarin. Da immer ein grosser Theil der Oxyanthrachinoncarbonsäure hierbei verkohlt wird und diese Verkohlung auch im Wasserstoffstrom stattfindet, so scheint die Bildung des Alizarins auf Kosten der Carbonsäure selbst vor sich zu gehen. Mit verdünnter Salpetersäure im Wasserbade erwärmt liefert sie Phtalsäure.

Was die Constitution der Oxyanthrachinoncarbonsäure anbetrifft, so spricht die Oxydation zu Phtalsäure, sowie die Bildung von Alizarin für nachstehende Structurformel:



Erythrooxyanthrachinon, $C_{14}H_8O_3$.

Mol.-Gew. 224.

Es bildet sich neben Oxyanthrachinon bei der Einwirkung von Phtalsäure auf Phenol und kann, da es in verdünntem Ammoniak fast unlöslich ist, leicht von dem gleichzeitig entstehenden Oxyanthrachinon getrennt werden. Um es in reinem Zustande zu erhalten, wird der in Ammoniak unlösliche Theil des Reactionsgemisches in heissem Alkohol gelöst und mit Barytwasser versetzt. Der tiefrothe Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, mit Salzsäure zersetzt und die entstehenden gelben Flocken aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten des Alkohols gesteht die Lösung zu einem Brei, welcher aus gelbrothen Nadeln besteht, die den Alkohol schwammartig aufgesaugt zurückhalten. Beim Trocknen erhält man die Krystalle mit schön rothgoldenem Schein.

In heissem Alkohol ist es leichter löslich als in kaltem, leicht löslich in verdünnter Aetznatronlauge mit rothgelber Farbe. In verdünntem Ammoniak ist es fast unlöslich, in concentrirtem Ammoniak wenig löslich mit rother Farbe. Mit Baryt- und Kalkwasser bildet es tiefrothe Lacke, die in Wasser fast unlöslich sind und durch Kohlensäure zersetzt werden. Das Erythrooxyanthrachinon zersetzt in wässeriger Lösung, wenn es mit kohlensaurem Baryt gekocht wird, denselben nicht und unterscheidet sich hierdurch von dem isomeren Oxyanthrachinon. Mit Alaun bildet es keinen gefärbten Niederschlag. In Aether löst es sich mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit orangener Farbe. Es schmilzt bei 180°, beginnt bei 150° zu sublimiren und verdichtet sich zu langen, orangenen Nadeln, welche sehr dem sublimirten Alizarin ähneln. Beim schnellen Erhitzen im Probirrohr verdichten sich die Dämpfe zu öligen Tropfen.

Nach Kundt zeigt die Lösung in concentrirter Schwefelsäure im Steinheil'schen Spectralapparat (Natriumlinie bei 172°) bei mittlerer

Concentration folgende Erscheinung: Der blaue Theil des Spectrums ist ganz absorbirt, die Grenze der Absorption liegt ziemlich scharf bei 192°, ausserdem ist noch ein dünner, aber bestimmter Absorptionsstreifen im Grün bei 185° vorhanden. Bei sehr schwacher Concentration ist das Blau nicht vollständig ausgelöscht, das Maximum der Absorption liegt bei ungefähr 120°.

Wie aus Obigem ersichtlich ist, unterscheidet sich das Erythrooxyanthrachinon vom Oxyanthrachinon, welchem es sonst sehr ähnelt, durch die Gegenwart eines Absorptionsbandes in seiner schwefelsauren Lösung.

Die Salze des Erythrooxyanthrachinons gleichen in ihren Eigenschaften viel mehr jenen des Alizarins, als denen des Oxyanthrachinons. Was die Structur des Erythrooxyanthrachinons anbetrifft, so ist durch die Untersuchung Liebermann's, welcher es durch Oxydiren des Chinizarols erhielt, nachgewiesen, dass die Hydroxylgruppe benachbart zu der einen Ketongruppe steht.

Amidoerythrooxyanthrachinon, $C_{14}H_6O_2.NH_2.OH$.

Mol.-Gew. 239.

Die Reindarstellung des scharlachrothe Flocken bildenden α-Amidooxyanthrachinons, welches zuerst von Liebermann und Troschke beschrieben wurde, verlangt ein oftmaliges Auflösen desselben in kaltem Barytwasser, wobei ein kleiner Theil als in Baryt unlöslich beim Filtriren auf dem Filter zurückbleibt. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn Orthodiamidoanthrachinon (Perger) mit wässeriger Lösung von Alkalien gekocht wird, wobei das bekannte α-Amidooxyanthrachinon mit schön violetter Farbe in Lösung geht, während das unreine Barytsalz des β-Amidooxyanthrachinons ungelöst zurückbleibt.

Um es rein zu erhalten, verwendet man am besten das reine, in Alkohol blau lösliche Alizarindiamid; durch Kochen mit Alkalien spaltet sich Ammoniak ab und tritt dafür die Gruppe OH oder OK ein. Hat die Ammoniakentwickelung beim Kochen des Diamids mit Kalilauge aufgehört und ist eine schön violettrothe Lösung entstanden, so braucht man dieselbe nur mit Salzsäure zu versetzen, um sofort das Amidoerythrooxyanthrachinon chemisch rein in Gestalt brauner Flocken zu erhalten. Arbeitet man mit alkoholischer Lösung unter Zusatz von Salzsäure, so währt die Reaction länger, aber es fallen auch dann auf Zusatz von Wasser die braunen Flocken des Körpers vollständig rein aus.

Das so erhaltene β-Amidooxyanthrachinon oder Amidoerythrooxyanthrachinon stellt ein chromrothes Pulver dar, welches sich aus Alkohol in braunen Nadeln krystallisiren lässt und bei 150° bis 153° theilweise sublimirt. In Wasser ist es unlöslich, Alkohol löst es mit

rothbrauner, Aether mit gelbbrauner Farbe auf; concentrirte Schwefelsäure löst das Amid braungelb, Wasserzusatz fällt es unverändert aus.

Concentrirte Salzsäure löst das Amid mit gelber Farbe, durch Zusatz von Wasser werden rothbraune Flocken gefällt; aus Eisessig kann es schön krystallisirt erhalten werden.

Die Salze des Amidoerythrooxyanthrachinons zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser aus und unterscheiden sich dadurch von denen des Amidooxyanthrachinons.

Versetzt man Amidoerythrooxyanthrachinon mit Kalilauge, so färben sich die braunen Flocken violettblau, beim Erhitzen und Kochen entsteht eine violette Lösung, aus der das Kalisalz nach längerem Stehen sich bis auf Spuren wieder ausscheidet. Auch Ammoniak löst bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig auf, beim Kochen wird die Flüssigkeit violett. Dampft man diese Lösung ein, so zersetzt sich die Ammoniakverbindung und es entsteht wieder Amidoerythrooxyanthrachinon.

Wird dem Amidoerythrooxyanthrachinon Barytwasser zugesetzt, so entsteht allmälig eine violettblaue Barytverbindung, welche in kaltem Wasser wenig löslich ist, in heissem Wasser sich leichter löst und beim Erkalten dieser Lösung sich flockig ausscheidet. Dieses Verhalten ermöglicht die Trennung der beiden Amidooxyanthrachinone; digerirt man nämlich ein Gemenge beider mit Barytwasser bei gewöhnlicher Temperatur, so geht das Monooxyanthrachinonamid in Lösung, während das Amid des Erythrooxyanthrachinons ungelöst zurückbleibt. Der Kalklack verhält sich analog der Barytverbindung.

Beim Kochen mit Alkalien entwickelt das Amidoerythrooxyanthrachinon keinen Ammoniak, erst beim Schmelzen mit Alkali tritt reichliche Ammoniakentwickelung auf und es bildet sich Alizarin.

Mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 250° erhitzt, liefert das Amidoerythrooxyanthrachinon Alizarin.

Acetylamidoerythrooxyanthrachinon, $C_{14}H_6O_2.OH.NH.C_2H_3O$.

Mol.-Gew. 281.

Es entsteht beim Erhitzen von Amidoerythrooxyanthrachinon mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 110°. Die rothbraune Masse färbt sich allmälig braungelb. Bei höherem und längerem Erhitzen bilden sich viele Zersetzungsproducte, welche nur schwierig entfernt werden können.

Aus Eisessig und Alkohol krystallisirt das Acetylderivat in kleinen, braungelben Nadeln, die beim Zerreiben metallischen Glanz annehmen und bei 242° schmelzen.

Versetzt man die Substanz mit Aetzkalilösung, so löst sie sich theilweise mit violetter Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren unverändert in dunkelbraunen Flocken gefällt.

Wie im Acetylamidomonooxyanthrachinon hat auch hier die Acetylgruppe einen Wasserstoff der Amidogruppe ersetzt und ist die Hydroxylgruppe intact geblieben.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Acetylverbindung mit braungelber Farbe, wird aber durch Wasser wieder unverändert gefällt. In wässeriger Alkalilösung löst sie sich mit rothvioletter Farbe, mit alkoholischem Kali bildet sie eine purpurne Lösung, mit Barytwasser entsteht eine veilchenblaue Fällung. Beim Schmelzen mit Alkali wird zuerst das Amidoproduct regenerirt, welches dann bei weiterem Schmelzen in Alizarin übergeht.

Erythrooxyanthrachinonsulfosäure, $C_{14}H_6O_2.SO_3H.OH$.

Mol.-Gew. 304.

Sie entsteht beim Behandeln von Erythrooxyanthrachinon mit Schwefelsäure bei 130°. Man lässt einen Theil des Erythrooxyanthrachinons ungelöst, verdünnt die schwefelsaure Lösung mit Wasser, versetzt die erhaltene gelbe, filtrirte Lösung vorsichtig mit Bleizucker, um die Schwefelsäure zu entfernen, filtrirt das schwefelsaure Blei ab, fällt aus dem Filtrat das noch vorhandene Blei mit Schwefelwasserstoff aus, filtrirt wieder, schüttelt mit Aether aus und krystallisirt.

Die so erhaltene Säure löst sich in Wasser und in Alkohol mit gelber Farbe, nicht in Aether. Durch Alkali entsteht eine rothgelbe Lösung. Aetzbaryt liefert eine blutrothe, schwer lösliche Fällung, die sich in heissem Wasser löst, beim Erkalten aber rothe Krystalle des Barytsalzes absetzt. Mit Chlorbaryum entsteht eine gelbe Fällung, die sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten in hellgelben Krystallen abscheidet. Bleizucker erzeugt einen gelbbraunen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag. Beim Schmelzen mit Alkali verhält sich die Säure analog der Monooxyanthrachinonsulfosäure, nur ist die Schmelze mehr violett; ein fester Farbstoff konnte nicht erhalten werden.

Amidoerythrooxyanthrachinonsulfosäure, $C_{14}H_5O_2.NH_2.OH.SO_3H$.

Mol.-Gew. 319.

Sie entsteht, wenn Amidoerythrooxyanthrachinon mit Schwefelsäure auf 115° erhitzt wird. Durch vorsichtiges Fällen der Schwefelsäure mit Bleizuckerlösung und Einleiten von Schwefelwasserstoff erhält man die Amidoerythrooxyanthrachinonsulfosäure rein. Die Säure lässt sich

aus Wasser krystallisiren, die Nadeln zeigen grünen Metallglanz und sind in heissem Wasser mit rother Farbe löslich.

Aetznatron und Ammoniak löst sie mit purpurner Farbe, Aetzbaryt bildet eine rothviolette Fällung, Chlorbaryum eine violettrothe. Kalkwasser erzeugt eine rothviolette, in Wasser lösliche Fällung, ebenso Bleizucker, Soda bildet eine rothviolette Lösung, Kupferacetat bildet eine veilchenblaue Fällung, Eisenacetat eine violette Lösung. In Aether ist sie unlöslich, Thonerdebeizen färbt sie nur schwach, Eisenbeizen gelb. Beim Kochen mit Alkalien entweicht kein Ammoniak, erst durch schmelzendes Alkali wird sie unter Ammoniakentwickelung zersetzt.

Beim Behandeln der alkoholischen Lösung der Sulfosäure mit salpetriger Säure und nachherigem Kochen mit Wasser entsteht Erythrooxyanthrachinonsulfosäure.

Alizarin, $C_{14}H_8O_4$.

Mol.-Gew. 240.

Die ersten chemischen Untersuchungen über den Krapp verdanken wir Watt, Buchholz, Hausmann, Kuhlmann und Anderen. Diese Untersuchungen bezogen sich hauptsächlich auf die Eigenschaften der wässerigen Extracte, das Verhalten des Krapps gegen Beizen, die Bildung von Lacken, führten aber nicht zur Trennung und Reindarstellung des eigentlichen Farbstoffs selbst. Die Ersten, welche diese Farbstoffe in reinem Zustande darstellten, waren Colin und Robiquet, und zwar gelang ihnen diese Reindarstellung im Jahre 1826. Sie erhielten bei ihren Arbeiten Alizarin und Purpurin, jedoch nur ersteres im Zustande völliger Reinheit. Der Name Alizarin wurde von Alizari abgeleitet, unter welchem Namen die Krappwurzel von der Levante aus in den Handel kam. Von jener Zeit an wurde dieser Farbstoff, welcher von Gaultier de Claubry und Persoz *matière colorante rouge*, von Runge Krapproth, von Debus Lizarinsäure genannt wurde, der Gegenstand eingehender und wichtiger Untersuchungen. Abgesehen von technischen Untersuchungen waren es hauptsächlich zwei Probleme, welche die Chemiker zu lösen versuchten. Das Erste war die Bestimmung der Formel und der Constitution des Alizarins, das Zweite die Frage, ob das Alizarin als solches schon in der Krappwurzel vorhanden sei oder nicht.

Was die erste Frage anbelangt, so hat sie Veranlassung zu einer grossen Menge widersprechender Resultate gegeben und ist erst im Jahre 1868 endgültig gelöst worden. Es mag im ersten Augenblick auffällig erscheinen, dass die Zusammensetzung eines Körpers, welcher jährlich in so grossen Mengen verbraucht wurde, nicht mit Sicherheit bekannt war, berücksichtigt man jedoch, in was für einem Zustande das

Alizarin in den Handel kam, so begreift man die abweichenden Resultate der Analysen. Selbst die besten Muster enthielten nur einen geringen Procentsatz an Farbstoffen, und die Trennung des Alizarins von seinem constanten Begleiter, dem Purpurin, war mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Reines Alizarin war, trotzdem es in enormen Mengen verbraucht wurde, eine chemische Seltenheit.

Robiquet war es, welcher zuerst das Alizarin analysirte und Zahlen fand, die mit der jetzt allein zulässigen Formel $C_{14}H_8O_4$ stimmen, wenn man sie nach dem richtigen Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet. Wegen des damals noch zu hoch angenommenen Atomgewichts des Kohlenstoffs gelangte er aber zu der Formel $C_{37}H_{24}O_{10}$ (C = 6 und O = 8). Schiel betrachtete dann 1846 das Alizarin als $C_{28}H_9O_4$, und Debus nahm 1848 die Formel $C_{30}H_{10}O_9$ an. Schunk, welcher gleichzeitig Analysen des Alizarins selbst sowie einiger seiner Metallverbindungen machte, kam auf die Formel $C_{14}H_5O_4$, doch stimmen die von ihm selbst gemachten Analysen besser auf die Formel $C_{14}H_4O_4$. Gleichzeitig fand er, dass durch Oxydation des Alizarins eine Säure entsteht, die er Alizarinsäure nannte, und der er die Formel $C_{14}H_5O_7$ gab. Kurz darauf, im Jahre 1849, machte jedoch Gerhardt auf die Aehnlichkeit zwischen Alizarinsäure und Phtalsäure, $C_8H_6O_4$, aufmerksam und sprach sich auf Grund einiger qualitativer Versuche für die Identität beider Säuren aus, welche Ansicht dann durch Analysen und Vergleichungen von Wolff und Strecker bestätigt wurde. Hierdurch gelangten Letztere zu der Ansicht, dass das Alizarin und die Chloroxynaphthalinsäure, $C_{10}H_5ClO_3$, welche bei der Oxydation ebenfalls Phtalsäure liefert, in naher Beziehung zu einander ständen, und wiesen auf die grosse Aehnlichkeit beider Verbindungen in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften hin. In Folge dieser Ansicht stellten sie dann für das Alizarin die Formel $C_{10}H_6O_3$ auf, mit der auch ein Theil der von Debus und Schunk ausgeführten Analysen ziemlich stimmten, und sahen die Chloroxynaphthalinsäure als Monochloralizarin an. Diese Wolff-Strecker'sche Formel fand auch fast allgemeine Anerkennung, obwohl Schunk kurz darauf noch einmal für die von ihm aufgestellte Formel auftrat.

In letzter Zeit schlugen Schützenberger und Paraf vor, jene Formel auf Grund der von ihnen untersuchten Verbindung aus Ammoniak und Alizarin zu verdoppeln, und das Alizarin also als $C_{20}H_{12}O_6$ zu betrachten. Für diese Annahme führte Schützenberger später noch die Aethyl-, Acetyl- und Benzoylverbindungen an. Bally und Rosa stellten die Formel $C_{30}H_{13}O_6$ auf, die aber schon wegen der ungeraden Zahl der Wasserstoffatome zu verwerfen ist. Der Erste nun, der auf Grund scharf stimmender Analysen zu der richtigen Formel für das Alizarin gelangte, war Strecker. Er stellte die Formel $C_{14}H_8O_4$ auf und diese wurde dann durch die von Gräbe und Liebermann ausgeführte Reduction des Alizarins zu Anthracen bestätigt. Die Ver-

doppelung des Wasserstoffs der Schunk'schen Formel nahmen letztere beiden Chemiker deshalb nicht an, weil sie von der Ansicht ausgingen, das Alizarin enthalte 2 Atome Sauerstoff in der Form der für die Chinone so charakteristischen Gruppe O_2, also 2 Atome Wasserstoff weniger als das Anthracen. Ferner stimmten die Analysen mit sublimirtem Alizarin ausgeführt gut mit der Formel $C_{14}H_8O_4$, während sie für die Schunk'sche Formel alle zu wenig Wasserstoff enthielten.

Gestützt auf die Aehnlichkeit zwischen Alizarin einerseits und Chloranilsäure, $C_6Cl_2O_2(OH)_2$, und Chloroxynaphthalinsäure, $C_{10}H_4ClO_2OH$, andererseits, und auf den von ihnen gelieferten Nachweis, dass die beiden letzteren Verbindungen als Chinonderivate anzusehen sind, gelangten Gräbe und Liebermann zu der Ansicht, das Alizarin sei als Dioxyanthrachinon, $C_{14}H_6O_2(OH)_2$, aufzufassen. Die von den beiden Chemikern gefundene künstliche Darstellung durch Einführung zweier Hydroxyle in das Anthrachinon hat die Richtigkeit dieser Auffassung bestätigt.

Was die zweite oben angeführte Frage betrifft, war es zuerst Zenneck, im Jahre 1828, der die Vermuthung aussprach, das Alizarin sei im Krapp an Zucker oder eine andere Substanz gebunden, enthalten. Im Jahre 1837 kam Decaisne in Folge einer mikroskopischen Untersuchung zu der Ansicht, Alizarin komme in der frischen Krappwurzel nicht als solches vor, sondern entstehe erst nach und nach an der Luft aus einer leicht löslicheren Substanz und zwar, wie er annahm, durch Oxydation. Schunk isolirte dann 1847 aus der Krappwurzel eine Verbindung, welche er Rubian nannte, und die durch Säuren in Zucker und Alizarin zerfällt. Zu derselben Zeit sprach auch Higgins die Vermuthung aus, dass die Bildung des Alizarins in den Krappauszügen durch ein Ferment bewirkt werde. In reinem Zustande wurde aber das Glucosid des Alizarins zuerst von Rochleder dargestellt und von ihm Ruberythrinsäure genannt. Mit dieser Säure ist, wie aus der Beschreibung und den Analysen hervorgeht, die später von Schunk als Rubiansäure beschriebene Verbindung identisch. Rochleder stellte für seine Ruberythrinsäure erst die Formel $C_{36}H_{40}O_{20}$ ($C = 6$ und $O = 8$) und später $C_{56}H_{62}O_{31}$ oder $C_{27}H_{30}O_{15}$ auf, Schunk gelangte dagegen für die Rubiansäure zu der Formel $C_{52}H_{48}O_{27}$. Gerhardt schlug für das Glucosid des Alizarins die Formel $C_{16}H_{16}O_8 + aq.$, und für die des Alizarins, wie schon oben angeführt, $C_{10}H_6O_3$ vor. Er stützte sich für diese Formel auf folgende Gleichung:

$$\underset{\text{Rubian}}{C_{16}H_{16}O_8} + H_2O = \underset{\text{Alizarin}}{C_{10}H_6O_3} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Jetzt nun, da die Formel des Alizarins definitiv zu $C_{14}H_8O_4$ festgestellt ist, schlagen Gräbe und Liebermann für die Ruberythrinsäure die Formel $C_{26}H_{28}O_{14}$ vor, und wird die Bildung von Zucker und Alizarin dann durch folgende Gleichung deutlich:

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2(C_6H_{12}O_6).$$

Nach Gerhardt soll sich jedoch nur ein Aequivalent Zucker bilden, wonach der Ruberythrinsäure die Formel $C_{20}H_{18}O_9$ zukommen würde, und die Bildung von Alizarin nach folgender Gleichung geschähe:

$$C_{20}H_{18}O_9 + H_2O = C_{14}H_8O_4 + C_6H_{12}O_6.$$

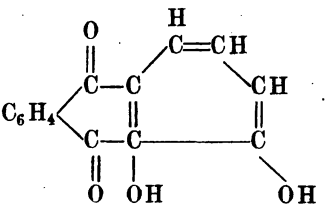
Die Formel von Gräbe und Liebermann ist aber viel wahrscheinlicher, schon weil sie diese Säure in die Classe der Chinone einreiht und uns Rechenschaft giebt über die Umsetzung in Alizarin und Zucker. Nimmt man also die Formel $C_{26}H_{28}O_{14}$ an, so bekommt man die Gleichung:

$$C_{14}H_6O_2\begin{cases}O - C_6H_6(OH)_5\\O - C_6H_6(OH)_5\end{cases} + \begin{matrix}H_2O\\H_2O\end{matrix} = C_{14}H_6O_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2\,C_6H_6(OH)_6.$$

Mit dieser letzteren Formel stimmen denn auch die Analysen von Rochleder und Schunk so genau überein, wie man es von einer derartigen, so schwierig rein zu erhaltenen Verbindung nur erwarten kann.

Eine wichtige Entdeckung in Bezug auf dieses Glucosid machte im Jahre 1860 E. Kopp, indem er nämlich fand, dass es sich gegen schweflige Säure beständiger erweist als das Glucosid des Purpurins. Letzteres zerfällt beim Erwärmen mit schwefliger Säure schon bei 50° bis 60° in Purpurin und Zucker, während die Ruberythrinsäure erst bei 100° in Zucker und Alizarin gespalten wird. Auf dieses Verhalten hat auch Kopp seine Methode zur Trennung des Purpurins und Alizarins gegründet.

Was die Constitution des Alizarins anbetrifft, so ist dasselbe als ein Anthrachinonderivat zu betrachten, und zwar als ein Anthrachinon, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch zwei Hydroxylgruppen ersetzt sind. Dass diese beiden Hydroxyle in ein und demselben Benzolkern enthalten sind, wird durch die Bildung von Phtalsäure bei der Oxydation des Alizarins bewiesen. Die Stellung der beiden Hydroxyle selbst wird durch die Bildung des Alizarins aus Phtalsäure und Brenzcatechin ersichtlich; da nämlich im Brenzcatechin die beiden Hydroxyle benachbarte Stellung einnehmen, so müssen sie auch im Alizarin, welches aus demselben entsteht, in derselben Stellung enthalten sein. Da nun ferner aus dem Alizarin durch geeignete Behandlung Purpurin dargestellt werden kann und in diesem nach Baeyer's Untersuchungen die Hydroxyle die Stellung 1 . 3 . 4 einnehmen, die Stellung 1 . 4 aber dem Chinizarin zukommt, so muss im Alizarin ein Hydroxyl dem einen Ketonkohlenstoff benachbart sein, die Structurformel des Alizarins ist also



Die Krapppflanze, aus welcher bis vor 10 Jahren das Alizarin allein dargestellt werden konnte, ist seit den frühesten Zeiten im Orient bekannt und gelangte von dort durch Griechenland und Italien nach dem südlichen Frankreich, dann ins Elsass, nach Holland und Deutschland. In Holland baute man den Krapp schon seit über 300 Jahren, in Schlesien soll er 1507 von Hüller eingeführt worden sein. In Frankreich wurde er hauptsächlich seit 1756 cultivirt, um welche Zeit ein Armenier, Johann Althen, der nach Avignon kam, ihn zuerst daselbst anbaute. Avignon blieb dann auch der Haupthandelsplatz und lieferte circa die Hälfte des ganzen producirten Krapps. Gegenwärtig ist jedoch der Krappbau fast überall aufgegeben worden, da das künstliche Alizarin den Krapp fast vollständig verdrängt hat.

Die Krapppflanze gehört zu der natürlichen Familie der Rubiaceen, welche ihr den Namen verdankt. Man hat 53 Arten unterschieden, von denen jedoch nur drei in der Industrie gebräuchlich waren und näher untersucht sind. Es sind dies *Rubia Tinctorum* in Süd-, West- und Mitteleuropa, *Rubia Peregrina* im asiatischen und europäischen Orient, und *Rubia Mungista* (*Mungeet*) in Ostindien (Nepaul Bengalen) und in Japan.

Der Krapp ist eine ausdauernde Pflanze mit vierkantigem Stengel, kleinen Blättern, grünlichen kleinen Blüthen und starken reichlichen Wurzeln, welche den Farbstoff enthalten, während die übrigen Pflanzentheile fast frei davon sind. Er gedeiht am besten in lockerem sandigem Boden und führen die älteren mehr Farbstoff in ihren Wurzeln als die jüngeren. Man lässt die Pflanze in Europa in der Regel drei Jahre stehen, in der Levante bleibt sie bis zu sechs Jahren im Boden. Das Kraut ist in frischem wie in getrocknetem Zustande ein gutes Viehfutter und wird im zweiten Jahre zur Blüthezeit für den Futterzweck abgeschnitten.

Die frische Wurzel hat eine Länge von 1 bis 2 Fuss, ist kleinfingerdick, der Kern gelb, während die äusseren Theile mehr roth sind. Nach dem Ausziehen wird sie gewaschen und getrocknet, was am besten in künstlich erwärmten Trockenkammern geschieht, da eine Verzögerung des Trocknens an der Luft leicht ein Faulen der Wurzel nach sich zieht. Die getrockneten Wurzeln werden durch Schlagen von der locker anhängenden Haut befreit, dann gemahlen und als Pulver in den Handel gebracht. Die hauptsächlichsten Sorten sind der holländische, der Elsässer, der Avignonger oder Provencer und der schlesische Krapp.

Hinsichtlich der vorwiegenden Aschenbestandtheile lassen sich die Krappsorten des Handels eintheilen in kalkhaltige (Provencer) und kieselhaltige (Elsässer, Holländischer). Der Aschengehalt des getrockneten Avignon-Krapps wurde von Bouvier zu 12,6 Proc., von Schützenberger zu 13,6 Proc. gefunden. Chevreul fand in getrockneten Alizaris 9,8 Proc. und in getrocknetem Elsässer Krapp 9,5, 12 bis 13,5 Proc. Asche. Sehr auffallend ist die Angabe von Bouvier, dass die Hälfte der Asche aus löslichen Natronsalzen, und zwar hauptsächlich (5,98 Proc.) aus kohlensaurem Natron bestehe. Mehr Wahrscheinlichkeit hat Schützenberger's Angabe, der nur 3 Proc. lösliches Salz, und zwar meist aus Chlorkalium und etwas kohlensaurem Kali bestehend, fand. Im Avignon-Krapp findet sich eine nicht unbeträchtliche Menge Kalk, wovon ein grosser Theil aus kohlensaurem Kalk besteht.

Wie schon oben gesagt, ist das Alizarin nicht als solches in der Krappwurzel enthalten, sondern entsteht erst durch Spaltung eines Glucosids der Ruberythrinsäure.

Die ersten deutlicher sprechenden Daten über diese Annahme wurden von Higgins gebracht. Er erhielt durch Einweichen von Krapp in Wasser von gewöhnlicher Temperatur eine gelbliche Flüssigkeit von süssbitterem Geschmack, die nach mehrstündigem Stehen unter Verlust des bitteren Geschmacks und Ausscheidung von braunrothen Flocken gallertartig wurde. Diese so erhaltene Lösung sollte Baumwolle röthlich ohne gelben Ton, die frische aber gelb färben. Er schreibt diese Erscheinung der Wirkung eines in der Krappwurzel enthaltenen Ferments auf einen Körper zu, den Kulmann im Krapp fand und Xanthin nannte, und der vielleicht derselbe ist, den Runge als Krappgelb beschreibt.

Das Xanthin ist aber von keinem der Chemiker, die es als unmittelbaren Bestandtheil des Krapps fanden, hinlänglich genau untersucht worden, um entscheiden zu können, ob Krappgelb und Xanthin identisch sind.

Die Darstellung des Xanthins geschieht nach Kulmann durch Auskochen des Krapps mit Alkohol, Verdampfen zur Trockne, Aufnehmen im kalten Wasser, Ausfällen einiger fremden Beimengungen mit essigsaurem Bleioxyd, Filtriren, Versetzen mit Barytwasser, Sammeln des Xanthinbaryts auf dem Filter, Zerlegen desselben mit Schwefelsäure, Entfernen des Säureüberschusses mit Barytwasser, Eindampfen zur Trockne und Lösen in Alkohol.

Nach Higgins zieht man den Krapp mit kochendem Wasser aus, fällt durch Schwefelsäure einige in saurer Lösung nicht lösliche Stoffe, sättigt die filtrirte Lösung mit kohlensaurem Natron, digerirt sie mit frischgefälltem Thonerdehydrat bei 55°, um noch einige färbende Materien zu entfernen, versetzt die wieder filtrirte Lösung mit Barytwasser zur Abscheidung von Schwefelsäure und Phosphorsäure und

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

schlägt das Xanthin dann durch Bleizuckerlösung nieder. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, aus dem Schwefelblei einige adhärirende Substanzen mit kaltem Wasser entfernt, das Xanthin aber mit heissem Wasser ausgezogen, zur Trockne verdampft und nochmals in Alkohol gelöst.

Nach Kulmann ist das Xanthin lebhaft orangegelb und seine Lösung färbt gebeizte Baumwolle ebenfalls orange, nach Higgins dagegen ist es tief aber reingelb, und färbt nicht. Nach ersterem Chemiker hat es einen süss bitteren, nach letzterem einen rein bitteren Geschmack. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wird es zersetzt und ein grünlicher unlöslicher Körper abgeschieden.

Schunk stellte aus dem Theil des wässerigen Krappauszuges, der durch Säuren nicht fällbar war, ebenfalls einen Körper dar, den er zwar nicht für rein, aber doch identisch mit Kulmann's Xanthin hielt.

Während Higgins sein Xanthin für diejenige Substanz hielt, aus welcher die Farbstoffe entstehen, fand Schunk, dass dessen Lösung frisch in kochendem Zustande gebeizte Zeuge gelb, nach längerem Stehen und dem Lichte ausgesetzt diese aber tief braun färbe, also ein in der Krappfärberei schädlicher Stoff sei. Schunk glaubte daher, Higgins' Xanthin sei kein reiner Körper, sondern ein Gemenge, und zwar eines Stoffes, für den er den Namen Xanthin beibehalten wollte, der aber besser, um Verwechselung zu vermeiden, Chlorogenin genannt werde, und eines neuen Körpers, den er Rubian nannte.

Zur Reindarstellung des Rubians wandte Schunk folgendes Verfahren an. Eine gewisse Menge Krapp wird auf einem Seihetuch durch Uebergiessen mit circa der achtfachen Menge heissem Wasser ausgezogen und zu der dunkeln gelblich braunen, noch heissen Flüssigkeit ein Sechszehntel von der angewandten Menge Krapp an Knochenkohle zugesetzt. Wendet man mehr Knochenkohle an, so lässt sich später das Rubian nur schwierig mit Alkohol ausziehen. Man rührt gut um, lässt die Knochenkohle absitzen, giesst die braune Flüssigkeit ab und wäscht den Rückstand auf einem Filter oder Seihetuch mit kaltem Wasser aus, bis das Waschwasser auf Zusatz von Salzsäure sich beim Kochen nicht mehr grün färbt. Die Knochenkohle wird dann mit siedendem Alkohol behandelt, siedend heiss filtrirt und dies Verfahren so lange wiederholt, bis sich der Alkohol nicht mehr gelb färbt. Das beim Verdampfen des Alkohols erhaltene Rubian ist jedoch noch nicht ganz rein, da es beim Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure grünes Pulver absetzt, folglich noch Chlorogenin enthält; behandelt man es aber nochmals mit der schon einmal gebrauchten Knochenkohle, so erhält man es frei von Chlorogenin, höchstens bedarf es noch einer dritten gleichen Behandlung mit derselben Kohle. Frisch geglühte Knochenkohle nimmt nämlich aus einer Mischung von Chlorogenin und Rubian beide Substanzen auf, eine aber schon einmal gebrauchte nur die erstere, oder giebt wenig-

stens an Alkohol nur Rubian ab. Wenn eine Probe des Alkohols, mit welcher die Knochenkohle behandelt wurde, sich auf Zusatz von Säuren nicht mehr grün färbt, sondern rein gelb bleibt, wird der Alkohol durch Abdestilliren oder Abdampfen entfernt. Hierbei bildet sich eine kleine Menge einer dunkelbraunen, flockigen Substanz, die durch Filtriren beseitigt wird. Die Flüssigkeit enthält dann ausser Rubian ein wenig einer anderen Substanz, welche, ein Zersetzungsproduct desselben, wohl durch zu starkes Erhitzen entstanden ist, und auf folgende Weise entfernt wird. Man setzt einfach essigsaures Bleioxyd zu der Lösung, trennt von den sich bildenden braunen Flocken durch Filtriren, schlägt aus dem Filtrat das Rubian durch basisch essigsaures Bleioxyd nieder, wäscht die entstandene Bleioxydverbindung mit Alkohol aus und zersetzt sie mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff. Oder man versetzt die durch Verdampfen grösstentheils von Alkohol befreite Lösung, wenn sie erkaltet ist, mit etwas Schwefelsäure, wodurch sich die Verunreinigungen in leicht entfernbaren, braunen, harzigen Tropfen abscheiden. Die Schwefelsäure wird mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, filtrirt und das Filtrat im Wasserbade eingedampft.

Das Rubian bildet eine harte, trockene, brüchige, glänzende, vollkommen amorphe Masse, welche getrocknetem Firniss oder Gummi ähnlich sieht. In feuchter Luft ist es nicht zerfliesslich. In dünnen Schichten ist es durchsichtig dunkelgelb, in dickeren Massen dunkelbraun. Es löst sich leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol, gar nicht in Aether; letzterer schlägt es aus der alkoholischen Lösung in braunen Tropfen nieder. Die Lösungen schmecken intensiv bitter. Die wässerige Lösung des reinen Rubians wird durch Mineral- oder organische Säuren nicht gefällt, ebensowenig durch die Salze der Alkalien, alkalischen Erden oder der schweren Metalle im Allgemeinen. Bei unreinem Rubian treten jedoch hier Niederschläge auf. Die einzige Metallverbindung des reinen Rubians ist die mit basisch essigsaurem Bleioxyd.

Bei Einwirkung von Salpetersäure entsteht Phtalsäure. Natron verändert die gelbe Farbe der Rubianlösung in eine blutrothe. Durch Neutralisation wird die gelbe Farbe wieder hergestellt. Das Rubian enthält viel Asche, und zwar 5,2 bis 7,69 Proc.

Das interessanteste Verhalten des Rubians ist das gegen Schwefelsäure und Salzsäure. Diese beiden Säuren wirken ganz gleich, doch lassen sich bei Anwendung von Schwefelsäure, da diese leichter entfernt werden kann, die Producte leichter untersuchen. Wird eine beträchtliche Menge Säure zu einer wässerigen Rubianlösung gesetzt und zum Sieden erhitzt, so wird die Flüssigkeit schwach opalisirend; bei Anwendung einer concentrirten Lösung zeigen sich bald orangefarbene Flocken. Beim Abkühlen scheiden sich diese Flocken in grösserer Menge aus, und die Flüssigkeit ist viel heller gefärbt. Werden die Flocken mit kaltem Wasser bis zur Entfernung aller Säure gewaschen, so er-

hält man einen Rückstand, welcher aus vier Substanzen besteht, und zwar aus Alizarin, Ruberitin, Verantin und Rubianin.

Um diese vier Substanzen zu isoliren, schlug Schunk folgenden Weg vor. Die Flocken werden mit siedendem Alkohol behandelt, mit welchem sie eine röthlich gelbe Lösung geben; diese wird siedendheiss filtrirt, und der Rückstand mit frischem Alkohol ebenso behandelt, bis dieser keine dunkelgelbe Farbe mehr annimmt. Es bleibt hierbei vorzüglich Rubianin als eine gelbe oder bräunlich gelbe, krystallinische Masse zurück, welche nach wiederholter Behandlung mit Alkohol sich darin löst, und daraus, ebenso wie aus den ersten Auszügen, mit siedendem Alkohol sich beim Abkühlen in gelben oder bräunlich gelben Krystallen ausscheidet. Ist das so erhaltene Rubianin nicht rein gelb oder unvollkommen krystallisirt, so enthält es Verantin, von welchem es auf folgende Weise getrennt wird: Das bei dem Abkühlen der alkoholischen Lösungen Ausgeschiedene wird wiederum in siedendem Alkohol gelöst und einfach essigsaures Bleioxyd zugesetzt, welches das Verantin fällt, während das Rubianin in Lösung bleibt und bei dem Erkalten der siedendheiss filtrirten Flüssigkeit sich in langen citronengelben, seidenartigen Nadeln ausscheidet, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Verbindung von Verantin mit Bleioxyd kann durch Schwefelsäure zerlegt und das Verantin mit Alkohol ausgezogen werden.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich Rubianin ausgeschieden hat, enthält ausser einem geringen Theil von diesem noch die drei anderen Substanzen. Durch Zusatz von essigsaurer Thonerde wird alles Alizarin nebst einem Theil des Verantins als dunkelrothes Pulver niedergeschlagen. Der Niederschlag wird mit Alkohol, bis dieser farblos bleibt, ausgewaschen, dann mit Salzsäure versetzt, wobei Alizarin und Verantin als rothe Flocken ungelöst bleiben. Diese Flocken werden nach dem Auswaschen mit Wasser wieder in Alkohol gelöst und der Lösung einfach essigsaures Kupferoxyd zugesetzt, wodurch sich die Kupferverbindung des Verantins als röthlich braunes Pulver abscheidet; aus dem alizarinhaltigen Filtrat wird dieses mit Salzsäure gefällt, nach dem Auswaschen mit Wasser in Alkohol gelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Die alkoholische Lösung, aus welcher mit essigsaurer Thonerde Alizarin und Verantin gemeinschaftlich gefällt wurden, wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure versetzt und mit Wasser zur Entfernung aller Säuren und Thonerde ausgewaschen. Der Rückstand wird mit kochendem Wasser behandelt, wodurch braune harzige Tropfen niederfallen und bräunlich gelbe Flocken im Wasser schwimmen, die mit der Flüssigkeit von der harzigen Masse abgegossen werden; dieses Verfahren wird mit neuen Mengen Wasser wiederholt, bis sich keine Flocken mehr bilden. Die harzartige Masse enthält vorzugsweise Ruberitin, welches durch Auflösen in kaltem Alkohol gereinigt wird. Die

bräunlich gelben Flocken enthalten Verantin und Rubianin. Bei Behandlung derselben mit siedendem Wasser löst sich das Rubianin und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in orangefarbenen Flocken aus; die Behandlung mit Wasser wird wiederholt, bis dieses nichts mehr aufnimmt.

Die orangenen Flocken von Rubianin werden in siedendem Alkohol gelöst, aus welchem das letztere in gelben Flocken ausschiesst. (In den Mutterlaugen ist noch etwas Ruberitin und Alizarin enthalten, die wie oben mit essigsaurer Thonerde entfernt werden.)

Das bei der Behandlung mit Wasser ungelöst bleibende Verantin wird zusammen mit dem aus der oben besprochenen Bleioxyd- und Kupferoxydverbindung erhaltenen in wenig siedendem Alkohol gelöst, aus welchem es sich beim Erkalten als dunkel-röthlich-braunes oder gelblich-braunes Pulver abscheidet, welches durch nochmaliges Lösen in Alkohol gereinigt wird.

Verantin. Es ist nach der oben angegebenen Methode dargestellt ein röthlich braunes Pulver, ähnlich dem Schnupftaback oder gemahlenem Kaffee. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt und verbrennt es ohne Rückstand. Es löst sich in Schwefelsäure mit brauner Farbe, leicht in siedendem Alkohol, fast gar nicht in siedendem Wasser. Durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure wird es zersetzt. Ist es völlig frei von Alizarin, so färbt es gebeizte Zeuge nicht an. Bemerkenswerth ist noch, dass Schunk das Purpurin als ein Gemenge von Alizarin und Verantin ansah.

Rubiretin. Es bildet eine braune undurchsichtige, harzige Masse, die in der Kälte brüchig, in siedendem Wasser weich ist. Stärker erhitzt, schmilzt es ohne Zersetzung. In Schwefelsäure ist es mit gelblich brauner Farbe löslich, und wird beim Erhitzen zersetzt. In Alkalien löst es sich mit bräunlich rother Farbe, und wird durch Säuren als braune Flocken wieder gefällt. Wenn frei von Alizarin färbt es nicht.

Rubianin. Es bildet citronengelbe, seidenartige Nadeln, die in heissem Wasser mehr, in siedendem Alkohol weniger löslich sind als Rubiretin und Verantin. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe. In kalten Lösungen von kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak ist es nicht löslich, wohl aber in heissen mit blutrother Farbe. Die alkoholische Lösung ist durch essigsaures Bleioxyd nicht fällbar. In Eisenchloridlösung ist es mit dunkelbrauner Farbe löslich.

Ausserdem hat Schunk durch Einwirkung von Fermenten auf Rubian noch mehrere verschiedene Körper dargestellt, die er Rubiacin, Rubiacinsäure, Rubiadin, Rubiadipin, Rubiafin, Rubiagin nennt und die viel Aehnlichkeit mit den eben beschriebenen Körpern zeigen.

Wie schon oben gesagt war es Rochleder, der das Glucosid des Alizarins zuerst rein darstellte und dasselbe Ruberythrinsäure nannte. Zur Isolirung dieses Glucosids schlug er den folgenden Weg ein. Zerschnittener orientalischer Krapp wurde mit siedendem Wasser behandelt und dadurch eine rothgelbe Flüssigkeit erhalten, die von den Wur-

zeln getrennt wurde. Auf Zusatz von Bleizucker entstand ein violetter Niederschlag, welcher Alizarin, Purpurin, Fett, Schwefelsäure und Phosphorsäure nebst geringen Mengen anderer Substanzen enthielt. Das Filtrat von diesem Bleiniederschlag ist gelbbraun bis rothbraun und entsteht in demselben auf Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd ein fleischfarbener, beinahe ziegelrother Niederschlag, welcher der Hauptsache nach aus ruberythrinsaurem Blei besteht, neben demselben aber noch eine andere, sauer reagirende Substanz enthält, welche Rochleder Rubichlorsäure nennt.

Der mit Bleiessig entstandene Niederschlag wird in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei auf ein Filter gebracht und ausgewaschen. Im Filtrat ist Phosphorsäure, Citronensäure und Rubichlorsäure, aber nur sehr wenig Ruberythrinsäure enthalten. Diese, vom Schwefelblei zurückgehalten, wird mit kochendem Alkohol daraus ausgezogen, die Lösung auf ein Drittel des Volumens eingedampft, mit Wasser versetzt und wenig Barythydrat zugefügt, welches einen weisslichen Niederschlag hervorbringt, von welchem abfiltrirt wird. Das Filtrat liefert mit mehr Barythydrat versetzt kirschrothe Flocken, die gesammelt und in Essigsäure gelöst werden, wobei eine gelbe Lösung entsteht, während etwas braungelbe Substanz ungelöst bleibt. Die Lösung versetzt man zuerst mit etwas Ammoniak, doch so, dass etwas freie Säure bleibt, fügt hierauf dreibasisch essigsaures Bleioxyd zu, wodurch ein zinnoberrother Niederschlag erzeugt wird, welchen man mit alkoholhaltigem Wasser auswäscht. Dieser Niederschlag wird in Alkohol vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit sammt Niederschlag zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Beim Erkalten und Verdunsten scheiden sich aus der goldgelben Lösung hellgelbe Krystalle ab, welche durch Auspressen und Umkrystallisiren aus wenig siedendem Wasser gereinigt werden und aus Ruberythrinsäure, $C_{26}H_{28}O_{14}$, bestehen.

Die Ruberythrinsäure bildet gelbe, seidenglänzende Prismen, löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, in Alkohol und Aether mit goldgelber, in Alkalien mit dunkelgelber Farbe. Ihre wässerige Lösung scheidet auf Zusatz von Barytwasser dunkelkirschrothe, durch Bleiessig zinnoberrothe Flocken ab. Durch Mischen mit Alaunlösung und Versetzen mit Ammoniak entsteht ein Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei 100° einen feurigen, zinnoberrothen Lack bildet.

Mit Eisenchloridlösung zum Sieden erhitzt, löst sich die Ruberythrinsäure mit dunkelbrauner Farbe, wird aber aus dieser Lösung durch Salzsäure in gelben Flocken gefällt. Durch Erhitzen der blutrothen Lösung der Ruberythrinsäure in ätzenden Alkalien ändert sich die Farbe plötzlich, indem sie purpurfarben im durchfallenden, veilchenblau im reflectirten Lichte erscheint; sie ist in Alizarin übergegangen, welches durch Säuren flockig gefällt wird. Die wässerige Lösung erfährt dieselbe Veränderung durch Versetzen mit Salzsäure, wodurch sie

zuerst blassgelb wird, sich dann beim Kochen trübt und eine gelbe Gallerte ausscheidet, die sich zu gelben Flocken von Alizarin zusammenballt. Die hiervon abfiltrirte, mit kohlensaurem Bleioxyd und Bleioxydhydrat neutralisirte, vom Niederschlag abfiltrirte, im Wasserbade eingedampfte, mit Schwefelwasserstoff behandelte, und zuletzt auf dem Dampfbade verdunstete Flüssigkeit hinterlässt einen syrupdicken Rückstand, welcher alle Reactionen eines Zuckers besitzt.

Neben Purpurin und Alizarin enthält nach Rochleder der mit Mineralsäuren behandelte Krapp noch einige gelbe krystallinische Substanzen, die in der Wurzel wahrscheinlich ebenfalls als Zuckerverbindungen vorkommen. Ihre Menge ist nur sehr gering, und sind Tausende von Kilos Krapp nöthig, um einige Gramme der Gemenge dieser Körper zu erhalten. Ob diese Körper in irgend einer Beziehung zu den Producten stehen, welche Schunk aus seinem Rubian erhielt, oder zu denjenigen, welche Schützenberger im käuflichen Purpurin fand, ist noch nicht genau erörtert worden, da die Analysen, welche mit diesen Substanzen angestellt wurden, zu wenig Uebereinstimmung zeigen.

Das Material, woraus Rochleder diese Substanzen darstellte, löste sich in Natronlauge mit blutrother Farbe. Aus dieser Lösung fielen nach Zusatz von Salzsäure reichliche Mengen gelatinöser, schmutziger, gelber Flocken aus, die beim Kochen mit Wasser ihr Volumen verminderten und ihre gelatinöse Beschaffenheit einbüssten, so dass sie auf dem Filter nach dem Erkalten leicht ausgewaschen werden konnten.

Das Lösen in Alkali und Fällen hatte den Zweck, die Substanzen leichter durch Lösungsmittel angreifbar zu machen.

Durch Behandeln mit Barytwasser löst sich ein grösserer Theil der Masse, ein kleinerer Theil bleibt als fast schwarzes Pulver ungelöst. Der gelöste Theil wird von dem unlöslichen abfiltrirt und der letztere mit Wasser ausgewaschen.

Die blutrothe Lösung in Barytwasser wird mit Salzsäure gefällt, die gefällte gelbliche Masse sammt der Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, um die gelatinöse Beschaffenheit des Niederschlags zu vermindern, dieser auf ein Filter gebracht und mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Abtropfen des Wassers wird er auf Fliesspapier gebracht, um die Menge der Flüssigkeit zu vermindern, und der noch feuchte Niederschlag mit soviel Essigsäurehydrat zum Sieden erhitzt, als zur gänzlichen Lösung erforderlich ist. Nach dem Erkalten erstarrt die rothgelbe essigsaure Lösung zu einem Kuchen von kleinen Krystallen, der auf ein Filter geworfen und mit kaltem Essigsäurehydrat ausgewaschen wird, so lange die abtropfende Säure die Farbe einer gesättigten Kaliumdichromatlösung hat.

Durch diese Behandlung wird ein in kalter Essigsäure sehr leicht löslicher amorpher, harzartiger Körper entfernt, während nur wenig von den übrigen Bestandtheilen in Lösung geht. Die rothe Lösung mit Wasser versetzt, giebt einen gelben, klebrigen Niederschlag, dessen

Verarbeitung auf krystallinische Bestandtheile wegen der geringen Menge, die er enthält, nicht lohnend ist.

Die auf dem Filter gebliebene, citronengelbe Masse wird durch fractionirtes Krystallisiren aus einem siedenden Gemisch von Essigsäure und Wasser, hierauf durch fractionirte Krystallisation aus heissem Weingeist, durch partielles Lösen in demselben, und partielles Fällen der weingeistigen Lösung durch Wasser in die verschiedenen Bestandtheile zerlegt.

Die vier Körper, welche so von einander getrennt werden, stehen in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel sich so nahe, dass ihre Trennung nur durch oft wiederholte, zeitraubende Operationen bewerkstelligt werden kann; in ihren Eigenschaften gleichen sie sich so sehr, dass nur zahlreiche Analysen als Anhaltspunkte für die Nothwendigkeit weiterer Reinigungsversuche dienen können.

Dasjenige Product, welches in der grössten Menge in dem Gemisch sich vorfindet, welches nach Entfernung des harzartigen Körpers hinterbleibt, nennt Rochleder Isalizarin, da es dieselbe Zusammensetzung hat, wie das Alizarin, von welchem es sich leicht durch die rothe Lösung, welche es mit Natronlauge, Kalilauge und Barytwasser giebt, unterscheidet. Die Farbe dieses Körpers liegt zwischen Alizarin und Purpurin nahezu in der Mitte. Mit Eisen und Thonerde gebeizte Baumwolle färbt es nicht an und scheint überhaupt mit dem später zu beschreibenden Purpuroxanthin (Xanthopurpurin) identisch zu sein.

Das Isalizarin ist von einem zweiten Körper begleitet, der nur in ausserordentlich geringer Menge sich in dem oben erwähnten Gemisch vorfindet. Der Analyse zufolge soll er die Formel $C_{15}H_{10}O_4$ haben. Er ist dem Isalizarin zum Verwechseln ähnlich und besteht möglicherweise aus Purpuroxanthincarbonsäure, welche als Bestandtheil des Mungeet von Stenhouse aufgefunden wurde.

Ein dritter Körper, der in kleinerer Menge als das Isalizarin dieses begleitet, ist das Hydrisalizarin. Seine Farbe ist etwas gelber, als die des Isalizarins. Er löst sich in siedender Eisenchloridlösung mit dunkelbrauner Farbe und fällt zum Theil beim Erkalten, zum Theil nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure unverändert in hellgelben Flocken aus. Seine Formel ist $C_{28}H_{18}O_8$. Schreibt man das Alizarin

$$C_{14}\left\{\begin{matrix} H_6 \\ (OH)_2 \\ O_2 \end{matrix}\right. = C_{14}H_8O_4,$$

so liesse sich das Hydrisalizarin durch folgende Formel bezeichnen:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}\left\{\begin{matrix} H_6 \\ (OH)_3 \\ O \end{matrix}\right. \\ C_{14}\left\{\begin{matrix} O \\ (OH)_3 \\ H_6 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\rangle = C_{28}H_{18}O_8.$$

Der vierte Körper endlich, welcher das Isolizarin und die zwei bereits erwähnten Substanzen begleitet, ist dem Hydrisalizarin homolog und hat die Formel $C_{29}H_{20}O_8$. Längere Zeit auf eine Temperatur von 118° bis 120° erhitzt, verliert er Wasser und nimmt eine dunklere Farbe an.

Der Krapp selbst wird als solcher wohl kaum noch in der Färberei angewandt, und ebenso sind die verschiedenen Präparate, welche das Alizarin entweder im freien Zustande oder als Glucosid enthalten, durch die aus dem Anthracen dargestellten Farbstoffe wohl allgemein verdrängt worden. Die früher angewandten Krappräparate sollen deshalb hier, als nur historischen Werth besitzend, kurz behandelt werden.

Das Garancine verdankt seinen Ursprung der Entdeckung von Robiquet und Colin, dass sich Krapppulver mit concentrirter Schwefelsäure behandeln lasse, ohne dass die Pigmente zerstört werden, während durch dieselbe andere, für den Färbeprocess schädliche Substanzen zersetzt und entfernt werden. Man wendet zur Garancinedarstellung besonders den Krapp von Neapel, Avignon, Spanien und Holland an und erhält hierbei bei einigen Sorten namhafte Mengen von gährungsfähigem Zucker, welcher zweckmässig in Alkohol übergeführt wird.

Garanceux ist ein dem Garancine ähnliches Product, welches jedoch aus den Krapprückständen der Färbereien durch Behandeln mit zuerst schwacher, dann mit etwas stärkerer Säure erhalten wurde.

Krappblumen (*fleurs de garance*) wurden 1851 in den Handel gebracht und erlangten grosse Verbreitung. Sie entstehen durch Gährung des Krapps, und wird ihre Färbekraft auf ungefähr das Doppelte des letzteren geschätzt. Sie liefern ein reineres Violett, als der Krapp selbst.

Das grüne Alizarin (*Alizarine verte*) wurde zuerst von E. Kopp dargestellt, und beruht seine Darstellung auf der verschiedenen Einwirkung der schwefligen Säure auf die Glucoside des Alizarins und Purpurins. Während nämlich das Glucosid des Purpurins mit schwefliger Säure auf eine Temperatur von 50° bis 60° erhitzt in Purpurin und Zucker gespalten wird, wird bei dieser Temperatur das Glucosid des Alizarins, die Ruberythrinsäure, nicht verändert. Die Zersetzung der letzteren tritt erst bei 100° ein.

Die Krappextracte enthalten die Krappfarbstoffe in freiem Zustande und werden auf die verschiedensten Arten aus dem Krapp erhalten.

Alle diese Präparate enthalten das Alizarin nicht in reinem Zustande, sondern immer gemengt mit Purpurin. Um nun kleine Mengen von Alizarin neben Purpurin nachweisen zu können, schlugen Schunk und Römer folgendes Verfahren vor, welches auf der Eigenschaft des Purpurins beruht, dem Lichte ausgesetzt farblos zu werden. Das Gemenge von Alizarin und Purpurin wird in alkalischer Lösung dem Licht und der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Die erhaltene fast farblose Lösung zeigt auf neuen Zusatz von Kali die Purpurinbänder

im Spectrum nicht mehr, während das Alizarin noch deutlich spectralanalytisch entdeckt werden kann. Die Zersetzungsproducte des Purpurins haben keinen Einfluss auf das Spectrum des Alizarins.

Wie schon erwähnt, waren Gräbe und Liebermann die Ersten, welchen es gelang, das Alizarin synthetisch darzustellen. Sie erhielten es zuerst durch Schmelzen von Dibromanthrachinon mit Kalihydrat, fanden aber nachher, dass die Sulfosäuren des Anthrachinons vortheilhafter angewandt werden könnten. Beim Kochen des Dibromanthrachinons oder der Anthrachinonsulfosäuren mit kaustischem Kali geht die Ueberführung in Farbstoff nicht so leicht vor sich, wie sie bei den chlorürten Chinonen des Benzols und Naphthalins beobachtet wird; beim Schmelzen mit Alkali tritt jedoch die Reaction leichter ein, die Schmelze wird tiefviolett, ein Zeichen, dass sich Alizarin gebildet hat.

Die Identität des künstlichen und natürlichen Alizarins wurde zuerst bezweifelt, ist aber durch spätere Untersuchungen von Schunk, Perkin, Bolley und E. Kopp nachgewiesen worden.

Blickt man zurück auf die verschiedenen angegebenen Methoden, welche zur Darstellung des künstlichen Alizarins empfohlen worden, so bemerkt man, wie nach und nach kostspielige Reactionen beseitigt worden sind, und wie sehr theure Agentien durch billigere ersetzt wurden, während die Güte und Reinheit des Products sich fortwährend verbesserte.

Wir müssen zuerst die verschiedenen Patente, welche zur Darstellung des Alizarins genommen wurden, erwähnen, gleichzeitig aber bemerken, dass nur nach dem zuerst von Gräbe und Liebermann genommenen Patent wirkliches Alizarin erhalten wird, während alle später genommenen Patente wesentlich Isopurpurin und Flavopurpurin liefern. Das erst erwähnte Patent, welches auf der Darstellung von Dibromanthrachinon beruht, hat heutzutage seiner Kostspieligkeit halber nur noch historisches Interesse, während die meisten der später genommenen Patente als im Grossen unausführbar und — im Allgemeinen mit dem von Gräbe, Liebermann und Caro genommenen übereinstimmend — werthlos sind.

Der erste von Gräbe und Liebermann angegebene Process zur Darstellung des Alizarins ist der folgende: Gereinigtes Anthracen wird in Anthrachinon übergeführt:

I. Durch Erhitzen von einem Theil Anthracen mit zwei Theilen doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Eisessig;

II. durch Oxydiren von Anthracen mit doppeltchromsaurem Kali, beide in essigsaurer Lösung angewandt, oder

III. durch Oxydation des Anthracens mit mässig concentrirter Salpetersäure und beliebigem Zusatz von concentrirter Essigsäure.

Das Anthrachinon, nach einer dieser drei Methoden erhalten, wird gereinigt und in Dibromanthrachinon übergeführt, indem ein Molecül

Anthrachinon einige Stunden lang mit vier Molecülen Brom in geschlossenen Gefässen auf 80° bis 130° erhitzt wird. (Diese Angabe ist unrichtig, denn das Brom wirkt auf Anthrachinon erst bei 160° ein.)

$$C_{14}H_8O_2 + 4Br = C_{14}H_6Br_2O_2 + 2HBr.$$

Das Dibromanthrachinon wird hierauf einige Stunden lang in geschlossenen Gefässen mit concentrirter Natron- oder Kalilauge auf 180° bis 260° erhitzt, um das Brom durch Hydroxyl zu ersetzen:

$$C_{14}H_6Br_2O_2 + 2KHO = C_{14}H_6(OH)_2O_2 + 2KBr.$$

Die Schmelze wird nach und nach violett, und wenn die Farbe derselben nicht mehr an Intensität zunimmt, lässt man erkalten, löst in Wasser, filtrirt und übersättigt mit Schwefel- oder Salzsäure, wodurch sich das Alizarin in gelben Flocken abscheidet. Diese werden abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen.

Nach dem zweiten Verfahren, welches Gräbe und Liebermann in ihrem ersten Patent angeben, wird die Darstellung des Anthrachinons umgangen und das Dibromanthrachinon aus dem Anthracen direct nach folgender Methode erhalten:

Anthracen wird mit überschüssigem Brom behandelt und hierdurch in Dibromanthracentetrabromid, $C_{14}H_8Br_2,Br_4$, übergeführt. Mit alkoholischem Kali wird letzteres in Tetrabromanthracen, $C_{14}H_6Br_4$, verwandelt:

$$C_{14}H_8Br_6 + 2KHO = C_{14}H_6Br_4 + 2KBr + 2H_2O.$$

Das Tetrabromanthracen verliert beim Erhitzen mit fünf Theilen mässig concentrirter Salpetersäure auf 100° Brom und liefert Dibromanthrachinon:

$$C_{14}H_6Br_4 + O_2 = C_{14}H_6Br_2O_2 + 2Br.$$

Dieses Dibromanthrachinon wird, wie oben angegeben, durch Behandeln mit kaustischer Soda in Alizarin übergeführt. An Stelle von Brom kann nach Gräbe und Liebermann's Angaben in allen Fällen Chlor angewandt werden.

Im Jahre 1869 (am 28. Mai) erhielten Brönner und Gutzkow ein englisches Patent, dessen Inhalt im Wesentlichen der folgende ist: Anthracen wird durch Oxydation und Substitution in ein neues Product übergeführt. Man wendet hierzu irgend eines der bekannten Oxydations- oder Substitutionsmittel an, z. B. saures chromsaures Kali und Schwefelsäure oder Eisessig, hauptsächlich aber Salpetersäure. Das neue Product wird entweder durch Krystallisation, Sublimation oder auf irgend eine andere Art gereinigt, und die Farbstoffe durch Oxydation, wenn nöthig durch Behandeln mit Alkali erhalten. Die Farbstoffe können aber auch direct aus dem Rohproduct erhalten werden. Zu diesem Zweck wird das neue Product am besten in Schwefelsäure gelöst und ein oxydirendes Mittel zugesetzt, wie z. B. Salpetersäure und Nitrate, Sulphate, Oxyde und Peroxyde der Metalle, oder deren Verbindungen

mit Säuren, welche leicht reducirt werden, wie z. B. die Verbindung mit Arsensäure, Chromsäure oder anderen Säuren, oder endlich die Verbindungen der Chlorsäure.

Nach diesen Methoden wollen Brönner und Gutzkow zwei verschiedene Farbstoffe erhalten, von welchen sich der eine in Alkohol mit gelber, der andere mit rother Farbe löst.

Die ausführliche Beschreibung ihres patentirten Verfahrens, welche von der vorläufigen in verschiedenen Punkten abweicht, empfiehlt die folgenden Processe. Das Anthracen wird zuerst durch Behandeln mit Salpetersäure, Kaliumbichromat und Schwefel- oder Essigsäure in ein oxydirtes Product übergeführt und dieses durch Krystallisation oder Sublimation gereinigt.

Um den erstgenannten Farbstoff, welcher sich in Alkohol mit gelber Farbe löst, zu erhalten, wird das oxydirte Product entweder direct mit Alkali geschmolzen, oder zuerst in Schwefelsäure, oder einer anderen Säure, oder endlich in einem Gemisch verschiedener Säuren gelöst und diese Lösung mit Wasser verdünnt, wodurch ein flockiger, sehr fein vertheilter Niederschlag entsteht, auf welchen schmelzendes Kali leichter einwirken soll. Hat man Salpetersäure angewandt, oder ein Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure, oder endlich Schwefelsäure und salpetersaure Salze, so erhält man ein Nitroproduct, welches sowohl beim Schmelzen mit Alkali als bei der Einwirkung reducirender Agentien Farbstoffe liefern soll. Welche der beiden Methoden auch angewandt wurde, das Endproduct verlangt zur Reinigung Filtration und Auswaschen mit Wasser. Wünscht man einen Farbstoff zu erhalten, welcher Thonerdebeizen mehr gelbroth färbt, so muss man das Product, welches durch Einwirkung des schmelzenden Alkalis auf das oxydirte Anthracen entstand, in Schwefelsäure lösen und bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur mit Salpetersäure oder salpetersauren Salzen, z. B. salpetersaurem Quecksilberoxydul, behandeln.

In späterer Zeit haben Brönner und Gutzkow auf ihr Patent hin die Entdeckung der Anthrachinondisulfosäure beansprucht, nur darauf fussend, dass sie ihr oxydirtes Anthracen (Anthrachinon) in Schwefelsäure lösten. Ihre weitere Angabe jedoch, dass sie diese Lösung mit Wasser fällen und den entstehenden Niederschlag mit Alkali schmelzen, widerlegt diesen Anspruch von selbst, da die Anthrachinondisulfosäure in Wasser löslich ist, der Niederschlag aber aus weiter nichts als Anthrachinon besteht, welches beim Schmelzen mit Alkali nicht in Farbstoff übergeführt werden kann.

Beim genauen Durchlesen des Brönner- und Gutzkow'schen Patents findet man, dass die Processe, die geschützt werden sollen, das Schmelzen des Anthrachinons mit Alkali und die Darstellung des Nitro-, Amido- und Dioxydiimidoanthrachinons sind.

Das Anthracen wird zuerst durch oxydirende Mittel in ein neues Product übergeführt; dieses ist Anthrachinon. Letzteres wird dann

sogleich mit Alkali geschmolzen, oder aber, um es flockiger zu machen, in Schwefelsäure gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt. Der erhaltene Niederschlag besteht wiederum aus Anthrachinon, nur ist dieses jetzt reiner, da beim Behandeln mit Schwefelsäure die dasselbe verunreinigenden Substanzen in lösliche Sulfosäuren übergeführt werden, welche beim Auswaschen des Niederschlags entfernt werden. Beim Schmelzen dieses Products mit Alkali entstehen dieselben Körper, als wenn die ursprüngliche Substanz derselben Behandlung unterworfen wird.

Wird Anthracen mit Salpetersäure, Salpeterschwefelsäure oder mit Schwefelsäure und Nitraten behandelt, so besteht das erhaltene Product hauptsächlich aus Dinitroanthrachinon, welches bei geeigneter Behandlung mit schmelzendem Alkali Alizarin liefert, durch reducirende Substanzen in Diamidoanthrachinon, durch Behandeln mit Schwefelsäure in Dioxydiimidoanthrachinon übergeht. Das Diamidoanthrachinon ist derjenige Körper, welcher sich nach obigen Patentangaben in Alkohol mit rother Farbe löst und Seide und Wolle mit derselben Farbe färbt.

Anthrachinon giebt beim Schmelzen mit Kali nur Spuren eines Farbstoffes, von welchem es noch nicht einmal festgestellt ist, ob er wirklich aus Alizarin besteht. Dinitroanthrachinon ist nur äusserst schwierig in Alizarin überzuführen, Diamidoanthrachinon aber hat nur sehr geringe Färbekraft und kann leicht durch andere glänzendere und billigere Farbstoffe ersetzt werden.

Kurze Zeit nachdem Brönner und Gutzkow ihr Patent in England erhalten hatten, nahmen Gräbe, Liebermann und Caro und ebenfalls Perkin ein Patent auf die Darstellung der Anthrachinondisulfosäure. Das englische Patent der drei erstgenannten Chemiker datirt vom 25. Juni 1869, dasjenige Perkin's wurde einen Tag später genommen, aber früher gesiegelt. Perkin behandelt nach seinem Patent das Anthrachinon mit hochconcentrirter Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur und erhält hierdurch Anthrachinondisulfosäure, welche beim Schmelzen mit Alkali Farbstoff liefert. Nach den damaligen Ansichten glaubte man, dass der entstehende Farbstoff, da die beiden Schwefelsäuregruppen beim Schmelzen durch Hydroxyl ersetzt wurden, Alizarin sei. Die Erfahrung hat jedoch gelehrt, dass die Disulfosäuren Farbstoffe liefern, welche dem Purpurin isomer sind.

Gräbe, Liebermann und Caro, welche genau dasselbe Verfahren wie das von Perkin beschriebene angeben, gingen noch einen Schritt weiter in der Vereinfachung des Processes. Sowohl in ihren englischen als in ihren französischen Patenten vom 3. November 1869 und 18. Januar 1870 umgehen sie die directe Darstellung des Anthrachinons. Sie erreichten dies, indem sie das Anthracen in Anthracendisulfosäure verwandelten, und dieses durch oxydirende Substanzen in Anthrachinondisulfosäure überführten. Es sollte hierdurch ein doppelter Vortheil erreicht werden. Erstens sollte die Oxydation der Anthracendisulfosäure einfacher und vollständiger vor sich gehen, als die Oxy-

dation des Anthracens zu Anthrachinon, da sich bei der letzteren immer schmierige und werthlose Nebenproducte bilden. Zweitens wären die anzuwendenden Oxydationsmittel billiger.

Das erwähnte Patent giebt folgende Anweisungen zur Darstellung des künstlichen Alizarins:

1. Darstellung der Anthrachinondisulfosäure aus Anthrachinon.

Ein Theil Anthrachinon wird mit drei Theilen concentrirter Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,848 so lange in einem passenden Gefäss auf 260° erhitzt, bis eine Probe in Wasser gegossen sich darin vollständig löst oder nur noch Spuren unveränderten Anthrachinons abscheidet. Man lässt hierauf erkalten, verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit Aetzkalk oder Kreide. Der schwefelsaure Kalk scheidet sich hierdurch ab, während das Kalksalz der Anthrachinondisulfosäure in Lösung bleibt. Da letzteres jedoch in kaltem Wasser schwer löslich ist, muss diese Operation bei möglichst hoher Temperatur ausgeführt werden.

Die heisse Lösung des Kalksalzes wird mit einer Lösung von Pottasche oder Soda versetzt, wodurch die Kali- oder Natronsalze der Anthrachinondisulfosäure entstehen, während sich kohlensaurer Kalk abscheidet. Um das Absetzen des letzteren zu befördern, ist es zweckmässig, das Gemisch nach Zusatz von kohlensaurem Alkali einige Zeit zu kochen. Das Calciumcarbonat wird hierdurch dichter und kann leichter von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt werden. Die Lösung der anthrachinondisulfosauren Salze wird zur Trockne verdampft. Zu einem Theil des trockenen Salzes werden zwei bis drei Theile festen Aetzkalis oder Aetznatrons und wenig Wasser hinzugefügt und dieses Gemisch in eisernen oder kupfernen Kesseln so lange auf 180° bis 260° erhitzt, bis die Schmelze eine tief blauviolette Farbe annimmt und beim Versetzen der wässerigen Lösung mit Schwefelsäure einen reichlichen gelben Niederschlag liefert. Ist dieser Punkt erreicht, so lässt man erkalten, löst die Schmelze in heissem Wasser und decantirt oder filtrirt, wenn nöthig, von dem unlöslichen Rückstand ab. Die klare Lösung wird mit Schwefel- oder Salzsäure versetzt, wodurch schweflige Säure und Kohlensäure entweichen, während sich gleichzeitig das Alizarin in dichten grossen gelbbraunen Flocken abscheidet. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, sorgfältig mit Wasser gewaschen und kann hierauf für alle Zwecke verwandt werden, für welche man vorher die Krappfarbstoffe anwandte.

2. Darstellung der Anthrachinondisulfosäure aus Anthracen.

Ein Theil Anthracen wird mit vier Theilen Schwefelsäure ungefähr drei Stunden lang auf 100° erhitzt, hierauf die Temperatur auf 150°

oder selbst höher gesteigert und dabei wenigstens eine Stunde erhalten. Man lässt erkalten und verdünnt die Masse mit drei Theilen kalten Wassers. Sollte sich hierdurch unverändertes Anthracen abscheiden, so wird dasselbe gesammelt, gewaschen, getrocknet und einer späteren Operation zugefügt. Die Waschwasser können anstatt reinen Wassers bei späteren Operationen zum Verdünnen der Anthracendisulfosäure angewandt werden.

Die dunkelgefärbte starksaure Lösung enthält Anthracendisulfosäure, $C_{14}H_8\,2(SO_3H)$, und viel freie Schwefelsäure. Sie wird mit der dreifachen Menge des angewandten Anthracens Braunstein erhitzt und so lange gekocht resp. eingedampft, bis die Anthracendisulfosäure in Anthrachinondisulfosäure übergeführt ist. Zur vollständigen Ueberführung ist eine Concentration bis zur Trockne erforderlich.

Das trockene Gemisch wird in kochendem Wasser gelöst und so viel Kalkmilch zugesetzt, bis die Lösung schwach alkalisch reagirt. Der Kalk zersetzt die Mangansalze und fällt unlösliches Manganoxyd, während gleichzeitig Gyps ausgeschieden wird, während anthrachinondisulfosaurer Kalk in Lösung bleibt. Die Lösung des letzteren wird durch Filtration und Abpressen von dem unlöslichen Rückstande getrennt, durch kohlensaures Alkali zersetzt, die so erhaltene Natronsalzlösung zur Trockne verdampft und wie oben angegeben durch Schmelzen mit Kali in Farbstoff übergeführt.

An Stelle von Braunstein kann auch Chromsäure oder Salpetersäure angewandt werden. Wenn die oxydirende Substanz in Wasser löslich ist, wie dies z. B. bei Chromsäure der Fall ist, so muss jeder Ueberschuss derselben vor dem Kalkzusatz entfernt werden. Zu diesem Zweck behandelt man die Lösung, welche Schwefelsäure, Anthrachinondisulfosäure, Chromoxyd und freie Chromsäure enthält, so lange mit schwefliger Säure, bis die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt ist, welches dann zusammen mit der Schwefelsäure durch Kalkmilch gefällt wird.

Wird Salpetersäure als Oxydationsmittel angewandt, so muss das Reactionsgemisch so weit concentrirt werden, bis die Schwefelsäure anfängt zu verdampfen. Das Gemisch wird erkalten gelassen, mit Wasser verdünnt und hierauf mit Kalkmilch gefällt.

Perkin nahm am 17. November 1869 ein Patent, nach welchem Anthracen mit Chlor behandelt wird, wodurch Dichloranthracen entsteht. Wird dieses mit Schwefelsäure behandelt, so bilden sich, wie schon früher erwähnt, gechlorte Anthracensulfosäuren. Um diese nun in Anthrachinonsulfosäuren überzuführen, werden sie mit oxydirenden Substanzen behandelt, z. B. Braunstein, und so lange erhitzt, bis die Lösung keine Fluorescenz mehr zeigt. Anstatt diese Oxydationsmittel zuzusetzen kann man auch das Dichloranthracen mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure auf 210° erhitzen, wodurch sich direct die Anthrachinondisulfosäuren bilden. Die schwefelsäurehaltige Lösung der letzteren wird zum Sieden erhitzt, mit Kalkmilch versetzt, der ent-

standene Gyps abfiltrirt, die Lösung des Kalksalzes durch Zusatz von kohlensaurem Natron in die Natronsalzlösung übergeführt, letztere durch Eindampfen concentrirt und durch Schmelzen mit kaustischem Alkali in Farbstoff übergeführt.

Ein anderes Verfahren, welches, wenn es im Grossen ausführbar wäre, die Fabrikation des Alizarins bedeutend vereinfacht hätte, liessen sich Dale und Schorlemmer am 24. Januar 1870 patentiren.

Nach ihren Angaben wird ein Theil Anthracen einige Zeit lang mit 4 bis 10 Theilen starker Salpetersäure gekocht, hierauf mit Wasser verdünnt, die Lösung mit kohlensaurem Kalk, Baryt, Natron oder Kali neutralisirt und die entstandenen Sulphate durch Filtration oder Krystallisation entfernt. Die erhaltene Lösung wird mit kaustischem Alkali auf 180° bis 260° erhitzt, indem man eine dem angewandten Anthracen gleiche Menge von salpeter- oder chlorsaurem Kali zusetzt.

Aus der schliesslich erhaltenen blauvioletten Lösung wird der Farbstoff durch Zusatz von Säure gefällt.

Die zuerst entstehende Anthracensulfosäure wird durch den Salpeter oder das chlorsaure Kali in Anthrachinonsulfosäure übergeführt und die letztere direct durch die Gegenwart überschüssigen Alkalis in Farbstoff verwandelt. Bei Ausführung dieses Processes ist es unbedingt nothwendig, dass das zuzusetzende salpetersaure oder chlorsaure Kali nicht die genau erforderliche Menge überschreitet, da immer Gefahr vorhanden ist, dass das gebildete Alizarin durch die oxydirende Einwirkung obiger Substanzen verbrannt und zerstört werde. Andererseits bietet aber die unvollständige Ueberführung der Anthracendisulfosäuren in Anthrachinondisulfosäuren viel Gelegenheit zu Verlusten.

Am 6. September 1872 erhielten Meister, Lucius und Brüning ein Patent, welches auf der Darstellung von Dinitroanthrachinon beruht.

Gereinigtes Anthracen vom Schmelzpunkt 207° bis 210° wird etwa drei Stunden lang in emaillirten eisernen Kesseln mit einem viertel Gewichtstheil Kaliumbichromat und zwölf Theilen Salpetersäure vom specif. Gew. 1,05 erhitzt. Das resultirende Rohanthrachinon wird in sechs Theilen kochender Salpetersäure vom specif. Gew. 1,5 gelöst. Die vollständige Lösung des Anthrachinons wird daran erkannt, dass eine herausgenommene Probe beim Erkalten nichts mehr von dem letzteren abscheidet. Die Flüssigkeit enthält jetzt Nitroanthrachinon, welches durch Wasserzusatz in gelben Flocken gefällt wird. Dieselben werden gewaschen, getrocknet und in passenden Gefässen mit 9 bis 12 Theilen Natronlauge vom specif. Gew. 1,3 bis 1,4 auf 170° bis 220° erhitzt. Das Erhitzen wird unterbrochen, wenn eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Salzsäure keine weitere Zunahme an ausfallenden Flocken zeigt. Man lässt erkalten, löst in kochendem Wasser, filtrirt und zersetzt das heisse Filtrat mit einer Säure.

Der auf dem Filter verbleibende Rückstand besteht hauptsächlich aus Anthrachinon und kann durch Behandeln mit Salpetersäure in

Nitroanthrachinon übergeführt werden. Die sauren Mutterlaugen des Nitroanthrachinons und die Salpetersäure, welche durch Condensation der Dämpfe, bei der Ueberführung des Anthracens in Anthrachinon erhalten werden, können natürlich bei späteren Operationen wieder verwandt werden.

Am 16. April 1874 endlich erhielten G. Auerbach und Th. Gessert ein Patent zur Darstellung von Alizarin und Isopurpurin, nach welchem Anthracen mit Schwefelsäure auf 250° erhitzt wird. Die direct entstandene Anthrachinondisulfosäure wird entweder mit Kalk gereinigt oder direct mit Alkali verschmolzen, die Schmelze alsdann in der gewöhnlichen Weise mit Säure zersetzt.

Die später noch genommenen Patente, wie das von Holliday und Son's und von Gauhe in Barmen, sind nur Wiederholungen schon früher beschriebener Processe. Dasjenige Gauhe's ist eine fast genaue Copie des Auerbach-Gessert'schen Patents mit dem einzigen Unterschied, dass Gauhe die Sulfosäure, welche er durch Erhitzen von Anthracen mit Schwefelsäure auf 250° erhält, Anthracendisulfosäure nennt. Holliday verwandelt das Anthrachinon in Dibrom- oder Dichloranthrachinon und führt diese beiden durch Behandeln mit Schwefelsäure in Anthrachinondisulfosäuren über. Der Farbstoff wird nach den bekannten Methoden durch Schmelzen der Sulfosäuren mit Alkali erhalten.

Von allen diesen angegebenen Processen haben jedoch nur zwei, der von Gräbe, Liebermann und Caro und der von Perkin (Dichloranthracen), praktischen Werth, der erstere jedoch hat noch viele Vorzüge vor dem letzteren, da er erstens die Darstellung beliebiger Nüancen gestattet, zweitens aber fast quantitative Resultate liefert, während das Dichloranthracenverfahren nur bestimmte Nüancen giebt und mit grossen Verlusten verknüpft ist.

Die noch verbleibenden Methoden, Darstellung des Dibromanthrachinons etc., sind unausführbar wegen des hohen Preises der Rohmaterialien und der schwierigen Beschaffung der nöthigen Apparate; oder aber, wie dies bei der directen Darstellung der Anthrachinondisulfosäure aus Anthracen und Schwefelsäure der Fall ist, bilden sich isomere Sulfosäuren, welche beim Schmelzen mit Alkali keinen Farbstoff liefern.

Die Thatsache, dass das Alizarin nur aus der Anthrachinonmonosulfosäure entsteht, war schon den ersten Alizarinfabrikanten im Jahre 1871 bekannt, wurde aber selbstverständlich streng geheim gehalten und erst im Jahre 1877 von Perkin veröffentlicht. Da man um jene Zeit die Darstellung der Monosulfosäure noch nicht so wie jetzt in der Hand hatte, war die Bereitung des anthrachinonmonosulfosauren Natrons sehr umständlich und zeitraubend. Trotz alledem lohnte aber das vielmalige Umkrystallisiren des rohen anthrachinonsulfosauren Natrons, da das blaue Alizarin höher bezahlt wurde. Heutzutage, wo man das anthrachinonmonosulfosaure Natron in jeder beliebigen Menge

und fast chemisch rein darstellen kann, ist auch der Preis des daraus entstehenden fast chemisch reinen Alizarins nicht höher, als wie der der anderen Anthracenfarbstoffe.

Zur Darstellung des Alizarins wird das anthrachinonmonosulfosaure Natron mit 3 bis 4 Theilen Aetznatron und der entsprechenden Menge chlorsauren Kalis in geeigneten Gefässen geschmolzen. Dieses Schmelzen ist eines der wichtigsten Verfahren in der ganzen Alizarinfabrikation. Die Menge des angewandten Wassers, die Höhe der Temperatur und endlich die Länge der Zeit, welche auf das Schmelzen verwandt wird, sind von der grössten Wichtigkeit. Wird zuviel Wasser zugesetzt, oder die Temperatur zu niedrig gehalten, so entstehen hauptsächlich Hydroproducte oder die Schmelze bleibt beim Oxyanthrachinon stehen. Wenn die Hitze zu gross ist, so verbrennt ein Theil der Schmelze und man erhält als Endresultat eine braungrüne Paste, welche in schmutzigen Tönen färbt. Erhitzt man zu lange oder zu langsam, so wird ein Theil der Anthrachinondisulfosäure zu Anthrachinon reducirt, welches nur sehr schwierig von dem Alizarin getrennt werden kann, da die alkalische Alizarinlösung schwer zu filtriren ist. Diese Reduction wird durch den oben angegebenen Zusatz von chlorsaurem Kali fast vollständig verhindert. Beim Schmelzen in den sogenannten Backöfen wird das Gemisch von anthrachinonsulfosaurem Natron und Aetznatron in dünnen Schichten ausgebreitet und verhindert hierbei die hinzutretende Luft schon von selbst die Reduction. Die Schmelze in diesen Oefen aber ist deshalb unvortheilhaft, weil die zu schmelzende Masse erst auf einen bestimmten Grad concentrirt werden muss, ehe sie überhaupt in die Bleche, welche in die Oefen geschoben werden, gebracht werden kann. Die hierbei entstehende Arbeit giebt Gelegenheit zu Verlusten und es ist deshalb besser, die ganze Schmelzoperation in einem einzigen Apparat auszuführen. Am geeignetsten hierzu sind starke schmiedeeiserne Kessel, welche im Stande sind, etwa 20 Atmosphären Druck auszuhalten. Dieselben sind entweder liegend oder stehend und mit Rührwerk versehen, wobei darauf zu achten ist, dass die Rührflügel möglichst nahe an den Kesselwandungen anstreichen, um ein Ansetzen von Krusten an den Wänden zu verhindern. Das sulfosaure Natron wird mit der nöthigen Menge Aetznatron und Wasser in den Kessel gebracht, derselbe verschlossen und auf 180° bis 200° erhitzt. Wenn ein herausgenommenes Muster auf Zusatz von Säure keine weitere Zunahme an Farbstoff zeigt, und wenn alles Oxyanthrachinon und alle Oxyanthrachinonsulfosäure verschwunden ist, ist die Operation beendet. Bei Schmelzkesseln, welche pro Operation circa 3000 kg Alizarin liefern, dauert dieselbe etwa 24 Stunden. Die Oxyanthrachinonsulfosäure wird bestimmt, indem man einen kleinen Theil der Schmelze in Wasser löst, mit Säure neutralisirt und filtrirt. Wird das Filtrat mit Aether geschüttelt, so wird das Alizarin und die Purpurine vom Aether gelöst, während die Oxyanthrachinonsulfosäure als in Aether unlöslich in der wässerigen Lösung ver-

bleibt und durch die blaue Farbe, welche sie mit Alkali giebt, erkannt werden kann. Zur Entdeckung des Oxyanthrachinons und der Anthra- und Isoanthraflavinsäure wird ein Theil der Schmelze in Wasser gelöst und mit Kalkmilch versetzt. Filtrirt man diese Lösung, so ist das Filtrat bei Anwesenheit obiger Substanzen gelbbraun bis rothbraun gefärbt und lässt auf Zusatz von Salzsäure gelbe Flocken fallen.

Beim Schmelzen des anthrachinondisulfosauren Natrons mit Alkali unter Druck wird eine bedeutende Menge Wasserstoff entwickelt, wodurch die Anthrachinondisulfosäure zu Anthrachinon, Anthracen und selbst Benzoësäure reducirt werden kann. Diese Wasserstoffentwickelung ist jedenfalls auch der Grund, weshalb man aus Anthrachinondisulfosäure, wenn dieselbe ohne Zusatz oxydirender Mittel unter Druck geschmolzen wird, Alizarin erhalten kann. Indem nämlich hierbei der nascirende Wasserstoff auf die Anthrachinondisulfosäure einwirkt, reducirt er dieselbe zu Anthrachinonmonosulfosäure, welche alsdann durch das überschüssige Alkali in Alizarin übergeführt wird. Um diese reducirende Wirkung des Wasserstoffs zu verhindern, setzt man der Schmelze Körper zu, welche bei höherer Temperatur leicht Sauerstoff abgeben, z. B. chlorsaures Kali oder salpetrigsaures Kali.

Hat man sich vergewissert, dass die Schmelze beendet ist, so wird dieselbe mit Wasser verdünnt, in grossen hölzernen Bottichen zum Sieden erhitzt und mit Schwefelsäure oder Salzsäure neutralisirt. Hierbei ist jedoch darauf zu achten, dass die Schmelze mit möglichst viel Wasser verdünnt sei, weil sich aus einer sehr concentrirten Schmelze das Alizarin in schwarzen, metallisch glänzenden Krystallen ausscheidet, welche in Wasser unlöslich sind und deshalb nur geringe Färbekraft besitzen. Aus einer verdünnten Lösung scheidet sich das Alizarin durch Zusatz von Säure als äusserst feines Pulver ab. Dasselbe wird durch Filtration am besten durch eine Filterpresse von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser vollständig ausgewaschen. Die in der Filterpresse verbleibenden Kuchen können entweder durch eine Behandlung in hydraulischen Pressen noch weiter von Wasser befreit werden oder aber in geeigneten Rührapparaten direct in eine gleichmässige Paste verwandelt werden. Bestimmt man in einem kleinen Theil die in der Paste befindliche Trockensubstanz, so kann man durch Zusatz von Wasser die Paste auf jeden beliebigen Procentsatz an festem Farbstoff einstellen. Die fertige Alizarinpaste wird jetzt ausschliesslich in hölzernen Fässern versandt. Zinkgefässe, welche früher angewandt wurden, sind erstens des geringen Inhalts, zweitens aber deshalb zu verwerfen, weil sich das Alizarin nach und nach mit dem Zink verbindet und darum das gebildete Zinksalz vor dem Gebrauch in der Färberei erst wieder mit Säure zersetzt werden muss.

Die Concentration der Alizarinpaste variirt jetzt zwischen 10 und 60 Proc. Jedenfalls wäre es am praktischsten, die Concentration der Paste schon der Fracht wegen, welche für das Wasser zu bezahlen ist,

noch mehr zu erhöhen und das Alizarin im trockenen Zustande zu versenden. Leider hat sich aber herausgestellt, dass getrocknetes Alizarin sich nur schwierig mit Wasser zu einer gleichmässigen Mischung verreiben lässt und dass dieselbe alsdann bedeutend geringere Färbekraft als eine directe Alizarinpaste besitzt. Auch das von Brooke, Simpson und Royle genommene Patent, welches auf der Ueberführung des Alizarins durch Kalkwasser in Calciumalizarat beruht, hat nicht den gewünschten Erfolg geliefert. Anstatt eine Färbekraft von 70 Proc. zu besitzen, wie angegeben, färbte es kaum 40 Proc. und selbst ein Zusatz von Essigsäure vermag nicht, alles in dem Calciumsalz enthaltene Alizarin für Färbezwecke geeignet zu machen.

Zur Darstellung des chemisch reinen Alizarins sind viele verschiedene Methoden vorgeschlagen worden. Jedenfalls am besten ist es, sich als Ausgangsproduct ein chemisch reines monoanthrachinonsulfosaures Natron zu bereiten. Da dieses beim Schmelzen mit Alkali nur Alizarin, höchstens gemischt mit Monooxyanthrachinon liefert, welches leicht durch Behandeln mit Kalk vom Alizarin getrennt werden kann, so wird hierbei die umständliche Trennung von den isomeren Purpurinen vermieden.

Um reines Alizarin aus der Paste des Handels darzustellen, wird dieselbe in verdünnter Natronlauge gelöst und von etwa vorhandenem Anthrachinon abfiltrirt. Die alkalinische Lösung wird mit Chlorbarium versetzt, zum Sieden erhitzt, um den Niederschlag dichter und körniger zu machen, filtrirt, mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und mit Säure zersetzt. Die orangenen Flocken werden abfiltrirt, gewaschen und getrocknet und entweder sublimirt oder durch Umkrystallisation aus Eisessig gereinigt. Das erhaltene Product besteht aus fast chemisch reinem Alizarin.

C. Heinzerling und G. Mc. Gowan haben zur Reinigung des Alizarins ein Behandeln mit Cyankalium oder Schwefelcyankalium vorgeschlagen.

Gute Resultate liefert auch das von Auerbach vorgeschlagene Verfahren. Alizarin wird in Natronlauge gelöst, vom Anthrachinon abfiltrirt und in die filtrirte Lösung ein rascher Strom Kohlensäure eingeleitet. Die violette Farbe geht bald in eine rothe über und da das Alizarin in Natriumdicarbonat schwer löslich ist, scheidet es sich gemischt mit letzterem als rothe Masse aus. Oft erhält man aber auch das Alizarin in schönen orangenen Krusten, welche sich an den Wänden des Gefässes absetzen. Die ausgefällte Masse wird abfiltrirt und mit einer Säure zersetzt; im Filtrat ist nur noch wenig Alizarin enthalten. Das aus dem Niederschlag erhaltene Alizarin liefert bei der Sublimation prachtvolle Krystalle und ist fast chemisch rein.

Willgerodt schlug zur Reinigung des Alizarins folgenden Weg vor: Nach der Entfernung der Säuren, Salze und des Anthrachinons nach bekannten Methoden wird das Alizarin in der genau berechneten

Menge wässeriger Kalilösung gelöst, so dass sich nur vollständig neutrales Kaliumalizarat bildet; die Lösung wird im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand fein gepulvert und mit Alkohol ausgezogen, bis die im Anfange blutrothe Lösung eine braunrothe Farbe annimmt. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden zur Trockne verdampft, in Wasser gelöst, wodurch auf Zusatz von Säure sich Oxyanthrachinon in strohgelben Flocken ausscheidet, während jener Theil, welcher in Alkohol unlöslich war, beim Zersetzen mit Säure reines Alizarin liefert. Diese Methode ist jedoch nur dann anwendbar, wenn die Menge des vorhandenen Alizarins genau bekannt ist, da das Oxyanthrachinon ein anderes Moleculargewicht als das Alizarin besitzt und deshalb die genau anzuwendende Menge des Kalis bei Verarbeitung eines Rohalizarins, dessen Gehalt an letzterem nicht bekannt ist, nicht berechnet werden kann.

Die von Grimm beobachtete Einwirkung der Phtalsäure auf Phenole führte Baeyer und Caro zu einer anderen Synthese des Alizarins und zwar durch Einwirkung von Phtalsäure auf Brenzkatechin.

Werden diese beiden Substanzen im Verhältniss von einem Aequivalent Phtalsäure auf zwei Aequivalente Brenzkatechin mit Schwefelsäure gelinde erwärmt, so nimmt die Masse eine schön rosenrothe Färbung an, löst sich in Wasser farblos und wird diese Lösung auf Zusatz von Alkali prachtvoll blau. Jedenfalls bildet sich hierbei das Phtaleïn des Brenzkatechins. Wird die Temperatur auf 140° erhöht, so nimmt das Gemisch der drei Substanzen eine braune Farbe an, und nach einiger Zeit entsteht auf Zusatz von Wasser ein schwarzbrauner Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen sich theilweise in Alkohol löst. Wird die alkoholische Lösung verdampft und der hinterbleibende Rückstand sublimirt, so erhält man gelbe Nadeln, deren Identität mit Alizarin durch Kundt spectralanalytisch nachgewiesen wurde.

Zur Sublimation des Alizarins bedient man sich am besten des von Schützenberger angegebenen Verfahrens. Das Alizarin wird in eine flache Porcellanschale gebracht und mit einem Stück Fliesspapier und einem Porcellandeckel bedeckt. Die so zubereitete Schale wird in ein Sandbad gestellt und letzteres so erhitzt, dass der die Schale umgebende Sand eine Temperatur von 250° bis 280° zeigt. Es sublimirt hierdurch das Alizarin in schön orangerothen Krystallen, welche um so dunkler gefärbt sind, je höher die Temperatur war. In der Porcellanschale verbleibt immer ein kohliger Rückstand, derselbe kann jedoch vermieden werden, wenn die Sublimation im Kohlensäurestrom ausgeführt wird.

Ausser durch Sublimation kann man das Alizarin auch durch Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln in schönen Krystallen erhalten. Aus wasserhaltigem Aether erhält man es in nadelförmigen Krystallen, welche die Farbe des Musivgoldes besitzen, nach der Formel $C_{14}H_8O_4 + 3H_2O$ zusammengesetzt sind und 18,3 Proc. Wasser enthalten. Aus Alkohol, Benzol, schweren Theerölen, Petroleum und Wasser

erhält man es in prismatischen Krystallen. In siedendem Eisessig löst es sich leicht und scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen ab.

Beim Erhitzen auf 100° verliert das Alizarin sein Krystallwasser. Der Schmelzpunkt des Alizarins ist von den verschiedenen Forschern sehr verschieden angegeben worden:

Nach Liebermann und Troschke schmilzt es bei 275°,
„ Fischer . . . . . „ „ „ 275° bis 277°,
„ Willgerodt . . . . . „ „ „ 280° „ 289°,
„ Schunk und Römer . . . „ „ „ 282°.

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich. Nach Schützenberger und Mathieux-Plessy lösen 100 g Wasser bei:

100°	„	„	„	0,031 g	Alizarin,
150°	„	„	„	0,035 „	„
200°	„	„	„	0,820 „	„
225°	„	„	„	1,700 „	„
250°	„	„	„	3,160 „	„

In kaltem Alkohol ist es ebenfalls wenig löslich; die heisse Lösung ist gelb und scheidet beim Erkalten wasserfreie Nadeln von Alizarin ab. Schwefelkohlenstoff löst ebenfalls nur wenig, leichter löslich ist es in Kohlenwasserstoffen und zwar um so mehr, je höher der Siedepunkt derselben liegt. Diesen letzteren Lösungen kann das Alizarin durch Schütteln mit ätzenden Alkalien entzogen werden. In Holzgeist, Aceton und Glycerin löst es sich reichlich. Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure verändern es nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Schwefelsäure von 66° B. löst es mit rothbrauner Farbe. Diese Lösung kann auf 150° bis 200° erhitzt werden, ohne dass das Alizarin angegriffen wird, es wird aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser unverändert in gelben Flocken gefällt. Alaun und schwefelsaure Thonerde in wässeriger Lösung lösen selbst beim Kochen nur wenig Alizarin und lassen beim Erkalten fast alles wieder ausfallen. Salpetersäure löst das Alizarin unter Entwickelung rother Dämpfe und enthält die resultirende Lösung Phtalsäure und Oxalsäure:

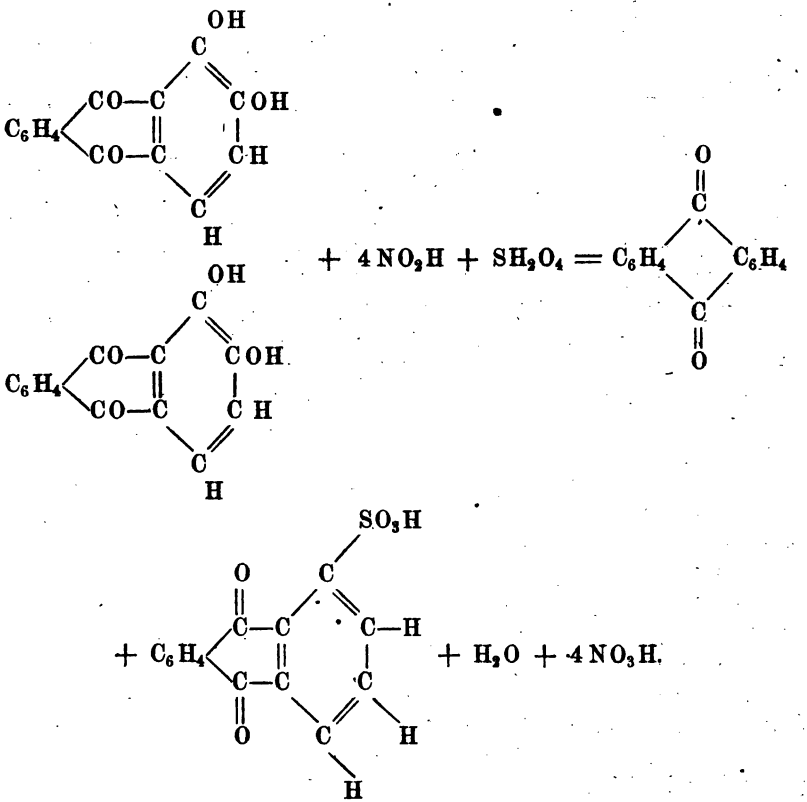
$$C_{14}H_8O_4 + 2H_2O + O_{10} = C_8H_6O_4 + 3C_2H_2O_4.$$

Dieselbe Oxydation gelang Schunk beim Kochen des Alizarins mit Eisensalzen, z. B. Eisenchlorid.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert es Anthracen. Die Ausführung dieser Reduction wird auf dieselbe Art bewerkstelligt, wie eine organische Analyse. Das Alizarin wird mit Zinkstaub gemischt in ein Verbrennungsrohr gebracht, dieses in einen Verbrennungsofen gelegt und wie bei der organischen Analyse langsam von vorn nach hinten erhitzt. Das entstehende Anthracen setzt sich hierbei in dem vorderen, kälteren Theile des Verbrennungsrohres in glänzenden, blau fluorescirenden Blättchen ab.

Beim Behandeln von Alizarin mit überschüssiger salpetriger Säure bildet sich Anthrachinon.

Um diese Reaction auszuführen, wird Alizarin in concentrirter Schwefelsäure gelöst und entweder salpetrigsaures Kali hinzugefügt oder salpetrige Säure in die Lösung eingeleitet. Die ursprüngliche gelbrothe Farbe der Lösung geht bald in eine braune über und wenn ein Tropfen der Lösung jetzt in verdünnte Natronlauge gebracht wird, färbt sich derselbe nicht mehr violett, sondern gelbroth. Beim weiteren Einleiten von salpetriger Säure nimmt die Lösung schliesslich eine tiefgelbe Farbe an und färbt sich auf Zusatz von Alkali nicht mehr. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein Niederschlag, welcher nach der Filtration grüngelb erscheint und mit Zinkstaub und Kalilauge die charakteristische Anthrachinonreaction liefert. Er kann sublimirt werden und zeigt das Sublimat den genauen Schmelzpunkt des Anthrachinons. Das Filtrat ist schwach gelb gefärbt und giebt beim Schmelzen mit Alkali Alizarin, ein Zeichen, dass Anthrachinonmonosulfosäure vorhanden war. Der Verlauf der Reaction kann durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:



Natürliches Alizarin liefert dieselben Resultate, und die oben erwähnte Farbenreaction zeigt an, dass das Alizarin zuerst in Monooxyanthrachinon und dann in Anthrachinon übergeführt wird. Purpurin und Isopurpurin derselben Behandlung unterworfen, liefern das gleiche Endresultat, scheinen aber nicht zuerst in Alizarin übergeführt zu werden.

In vielen Beziehungen gleicht das Alizarin einer zweibasischen Säure, da in ihm zwei Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden können. Das Kalium-, Natrium- und Ammoniaksalz ist sehr leicht löslich in Wasser; die übrigen Salze sind entweder schwer löslich oder unlöslich in Wasser. Das Kali- und Natronsalz löst sich in Wasser mit tiefvioletter Farbe, die Lösung wird aber der Luft ausgesetzt bald roth. Diese Farbenveränderung rührt daher, dass sich Kalium- oder Natriumcarbonat bildet, welche das Alizarin mit rother Farbe lösen. Das Natronsalz kann krystallinisch erhalten werden, wenn man Alizarin in heissem Alkohol löst und eine alkoholische Lösung von Natronhydrat zufügt. Dieses Gemisch wird auf 35° erkalten gelassen und Aether hinzugefügt, wodurch sich das Natriumalizarat in feinen tiefvioletten, fast schwarzen Nadeln abscheidet.

Phosphate, Pyrophosphate, Arsenate, Arsenite, Borate, Silicate etc. im Allgemeinen alle Salze, welche alkalische Reaction zeigen, lösen das Alizarin mit rothvioletter Farbe, indem sie einen Theil ihrer Base an das Alizarin abtreten.

Zum Bestimmen kleinerer Mengen Alizarin neben grösseren Mengen Purpurin haben Schunk und Römer und auch Vogel folgendes Verfahren vorgeschlagen, welches auf der Eigenschaft des Purpurins beruht in alkalischer Lösung, dem Lichte und der Luft ausgesetzt, zersetzt zu werden. Man löst das zu untersuchende Alizarin in kaustischer Kalilauge und lässt diese Lösung offen stehen. Nach einiger Zeit wird dieselbe farblos, und wenn auch nach Zusatz von mehr Alkali die Lösung nicht mehr die Absorptionsbänder des Purpurins zeigt, säuert man sie an, extrahirt mit Aether und kann dann durch Ausschütteln des Aethers mit Alkali leicht die charakteristischen Absorptionsstreifen des Alizarins beobachten.

Ueber die Färbekraft des künstlichen Alizarins, verglichen mit dem natürlichen Alizarin, sind seiner Zeit viele Versuche angestellt worden, welche widersprechende Resultate geliefert haben. So fand z. B. Christie, dass mit künstlichem Alizarin gefärbte Stoffe beim Behandeln mit Soda viel carminrothen Farbstoff abgeben, während Hoog fand, dass mit künstlichem Alizarin gefärbte Stoffe der Einwirkung der Seife besser widerstehen als jene, welche mit Garancine gefärbt sind. Diese differirenden Beobachtungen sind durchaus nicht auffällig, wenn man bedenkt, dass die Alizarine, welche von jenen Chemikern angewandt worden, von sehr verschiedener Zusammensetzung waren und möglicherweise gar kein wirkliches Alizarin enthielten. Heutzutage bezweifelt wohl

Niemand mehr, dass das aus Anthracen dargestellte Alizarin die gleiche Färbekraft, wie das aus dem Krapp erhaltene besitzt.

Beim Färben mit Alizarin und Purpurin erhält man nach Rosenstiehl die besten Resultate, wenn man zu dem Bade eine äquivalente Menge Calciumdicarbonat zufügt. Wenn die Temperatur eines solchen Bades erhöht wird, entweicht Kohlensäure, es fällt Kalk nieder, welcher sich mit einem bestimmten Theil des Farbstoffs zu Kalklack verbindet, wodurch eine bestimmte Menge des Farbstoffs verloren geht. Lässt man jedoch einen Strom Kohlensäure durch das Bad gehen, so wird die Lackbildung verhindert und das Bad kann völlig erschöpft werden. Beim Arbeiten im Grossen zeigt sich leider nicht diese vortheilhafte Einwirkung der Kohlensäure, ausgenommen, wenn zu viel Calciumcarbonat angewandt wird; bei grossen Flüssigkeitsmengen scheint daher die Kohlensäure nicht die Zeit zu haben, in die Luft zu entweichen, ehe das Bad erschöpft ist.

Das Calciumdicarbonat kann durch Calciumacetat, Chlorid oder Nitrat ersetzt werden. Das Alizarin zersetzt das Calciumsalz und fixirt sich als Calciumverbindung auf der Faser; die Flüssigkeit wird natürlich gleichzeitig sauer. Bei dem Calciumacetat ist die freie Säure durchaus nicht schädlich und kann das Bad erschöpft werden. Bei dem Calciumchlorid und Nitrat tritt ein Moment ein, wo die umgekehrte Reaction stattfindet, d. h. wo die freie Salzsäure oder Salpetersäure concentrirt genug wird, um den Kalklack zu zersetzen, also kein weiterer Farbstoff fixirt werden kann.

Das Calciumacetat bietet über das Carbonat den grossen Vortheil, dass man das Färbebad von Zeit zu Zeit durch Zusatz von Farbstoff und Calciumacetat wieder verstärken und folglich im concentrirten Bade schneller und bei niederer Temperatur ausfärben kann.

Eugen Schall schlägt das Alizarin als Indicator bei der Titiranalyse vor. Eine Lösung von Alizarin ist viel empfindlicher als Lackmustinctur und vermittelst desselben können noch $^1/_{300000}$ Alkali entdeckt werden, während eine neutrale alkalische Lösung noch durch 0,0007 Salzsäure gelb gefärbt wird. Die Alizarinlösung wird erhalten durch Kochen der alkalischen Lösung desselben oder aber des Alizarins selbst mit einem Tropfen Carbolsäure. Die so bereitete Lösung hält sich lange Zeit sehr gut, ohne Carbolsäure zersetzt sie sich schon nach wenigen Wochen. Bei der Titration auf Säuren ist es am besten, die Titrationsflüssigkeit zuerst mit Säure zu übersättigen und dann mit Alkali zurückzutitriren. Man erkennt den Sättigungspunkt dann sehr leicht daran, dass die erst gelbe Farbe plötzlich in eine rothe umschlägt.

Calciumalizarat, $C_{14}H_6(CaO_2)O_2 + H_2O$ (bei 100°).

Mol.-Gew. 296.

Dieses Salz wird erhalten durch Zersetzung des Alizarinkalis mit Chlorcalcium. Es ist unlöslich in Wasser; von schöner purpurvioletter Farbe wenn feucht, fast schwarz aber wenn trocken, da es hierbei sein Krystallwasser verliert. Das trockene Salz wird beim Erhitzen in einer Silberschale gelb und metallisch glänzend. Die Affinität des Alizarins zum Calcium ist sehr gross und seine alkalischen Lösungen werden durch Chlorcalcium oder Kalkhydrat vollständig gefällt.

Bariumalizarat.

$C_{14}H_6(BaO_2)O_2 + H_2O$ (bei 100°), $C_{14}H_6(BaO_2)O_2$ (bei 120°).

Mol.-Gew. 393. Mol.-Gew. 375.

Diese Verbindung entsteht analog dem Kalksalz beim Vermischen einer alkalischen Alizarinlösung mit Chlorbarium. Sie ist tief violett wenn feucht, fast schwarz wenn trocken und kaum löslich in Wasser. Beim Erhitzen mit sehr concentrirter Kalilauge giebt sie das Alizarin an Kali ab, auf Zusatz von Wasser jedoch wird wieder das Bariumalizarat ausgeschieden. Wendet man jedoch Alkohol als Verdünnungsmittel an, so bleibt das Alizarinkalium in Lösung und selbst bei Ueberschuss von Alkohol fällt kein Bariumalizarat aus.

Aluminiumalizarat, $(C_{14}H_6O_2)_3Al_2O_6$ (?).

Mol.-Gew. 768,8.

Diese Verbindung entsteht beim Fällen einer alkalischen Alizarinlösung mit Alaun oder Thonerdehydrat, oder beim Vermischen einer alkoholischen Alizarinlösung mit gelatinöser Thonerde. Man kann sie aber auch erhalten durch Kochen von sehr verdünnter essigsaurer oder schwefelsaurer Thonerde mit dünner Alizarinpaste. Die Verbindung ist schön roth und neigt mehr oder weniger zur rosenrothen Farbe.

Bleializarat $C_{14}H_6(PbO_2)O_2$.

Mol.-Gew. 445.

Es entsteht, wenn eine alkoholische Lösung von Alizarin mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung versetzt wird. Der so erhaltene Niederschlag variirt von Purpurroth bis Dunkelroth. Aus einer wässerigen

alkalischen Lösung des Alizarins scheidet wässerige Bleizuckerlösung einen mehr violetten Niederschlag ab.

Fast alle übrigen Salze können aus der gesättigten alkalischen oder ammoniakalischen Lösung des Alizarins durch doppelte Zersetzung mit der entsprechenden löslichen Metallverbindung erhalten werden. Die folgende Tafel giebt nur kurz die Farben der verschiedenen Alizarinmetallverbindungen an.

Chlorstrontium	violett, schwach roth,
Schwefels. Magnesia	blauviolett,
Chlormagnesium	dunkelviolett,
Eisenchlorür	schwärzlich violett,
Eisenchlorid	braunschwarz,
Chromchlorid	bräunlich violett,
Kupfersulphat	bräunlich rothviolett,
Basisch essigs. Bleioxyd	schwach bräunlich violett,
Salpeters. Quecksilberoxydul	dunkel schwarz violett,
Quecksilberchlorid	dunkel violett,
Kupferammoniumchlorid	„ „
Brechweinstein	röthlich gelbviolett,
Zinnchlorür	„ violett,
Zinnchlorid	rein violett.

Monoacetylalizarin, $C_{14}H_6.OH(O.CO.CH_3).O_2$.

Mol.-Gew. 282.

Es krystallisirt in goldgelben Blättchen und wird durch Alkali leicht zersetzt.

Diacetylalizarin, $C_{14}H_6(O.CO.CH_3)_2O_2$.

Mol-Gew. 324.

Es wird erhalten durch Erhitzen von Alizarin mit Essigsäureanhydrid auf 160° oder aber durch Kochen von Alizarin mit entwässertem essigsauren Natron und Essigsäureanhydrid. Letztere Methode ist der Einfachheit halber besonders zu empfehlen. Es schmilzt bei 160° und wird aus Alkohol als amorphes Pulver erhalten.

Diäthylalizarin, $C_{14}H_6(C_2H_5O)_2O_2$.

Mol.-Gew. 296.

Diese Verbindung wurde von Schützenberger durch Erhitzen von Alizarinnatrium mit Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf 120°

erhalten. Es bildet eine gelbe Flüssigkeit, welche unlöslich in Wasser ist, sich aber in Alkali löst.

Dibenzoylalizarin, $C_{14}H_6(OC_7H_5O)_2O_2$.

Mol.-Gew. 448.

Es entsteht nach Schützenberger durch Erhitzen von Alizarin mit Benzoylchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 190°. Es ist gelb, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, woraus es krystallisirt erhalten werden kann. In der Kälte ist es in Alkali und Ammoniak unlöslich, beim Erhitzen mit Alkali wird es zu Alizarin und Benzoësäure zersetzt.

Monodinitrophenylalizarin, $C_{14}H_7O_4 . C_6H_3(NO_2)_2$.

Mol.-Gew. 406.

Diese Verbindung wurde von Claus und Willgerodt durch Behandeln von Alizarinkalium mit Dinitrophenylchlorür dargestellt. (Es ist eigenthümlich, dass der saure Aether entsteht, man sollte vielmehr einen neutralen Aether, $C_{14}H_6O_2\begin{matrix}OC_6H_3(NO_2)_2\\OC_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}$, erwarten.)

Monochloralizarin, $C_{14}H_7ClO_4$.

Mol.-Gew. 274,5.

Es entsteht, wenn eine kalt gesättigte Lösung von Alizarin in Schwefelkohlenstoff, der etwas Jod zugefügt ist, in der Kälte mit Chlor behandelt wird. Zweckmässig ist es, den Kolben, in welchem die Lösung enthalten ist, mit Rückflusskühler zu versehen. Nach kurzer Zeit ist die Einwirkung beendet, welches man durch den Geruch des gebildeten Chlorschwefels leicht erkennt. Beim Verdunsten des CS_2 bleibt ein hellgelber Rückstand, der in Natronlauge gelöst, siedend mit Säure gefällt und aus Eisessig krystallisirt wird.

Das Monochloralizarin löst sich in kaustischen Alkalien mit rothvioletter Farbe, die etwas röther als Alizarinnatronlösung ist. In kochendem Wasser ist es leicht, in kaltem schwer löslich. Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol lösen es mit gelbrother Farbe. Die Lösung in Ammon ist tiefroth, die in concentrirter Schwefelsäure etwas brauner. Durch Kalk- und Barytwasser entstehen in heissen wässerigen Lösungen des Monochloralizarins violett gefärbte Niederschläge, alkoholisches Bleiacetat giebt eine carminrothe Fällung. Es schmilzt bei 244° bis 248° und sublimirt bei höherer Temperatur unter theilweiser Verkohlung in schönen rothen Nadeln. Die alkalische Lösung absorbirt alle

Lichtstrahlen mit Ausnahme der rothen. Beizen färbt es ähnlich, aber etwas mehr orange als das Alizarin.

Dichloralizarin, $C_{14}H_6Cl_2O_4$.

Mol.-Gew. 309.

Es wird erhalten, wenn Alizarin mit Antimonpentachlorid behandelt wird. Beim Uebergiessen des Alizarins mit dem Pentachlorid färbt sich ersteres blauviolett und etwas Salzsäure entweicht. Beim Erhitzen dieses Gemisches im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade auf 90° bis 100° geht die Farbe in Braunroth über und die Mischung wird dickflüssig. Zur Reinigung behandelt man die Reactionsmasse mit heissem Alkohol, filtrirt vom Antimontrichlorid ab und fällt das Filtrat nach dem Einengen mit einer heiss gesättigten, wässerigen Lösung von Weinsäure. Durch Lösen in Kalilauge, Fällen mit Säure und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Dichloralizarin als orangerothe, schuppige Krystalle.

Das Dichloralizarin wird auch erhalten, wenn man Alizarin in Nitrobenzol vertheilt, auf dem Wasserbade erwärmt und einen Chlorstrom einleitet.

Es ist in Wasser sehr leicht löslich; aus einer heiss gesättigten Lösung krystallisirt es in kleinen rothgelben Warzen. Es wird von Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol etc. leicht mit gelbrother Farbe gelöst. In grösseren deutlichen Warzen erhält man es aus Eisessig.

In Alkalien löst es sich mit rother, sehr schwachen violetten Stich besitzender Farbe; Absorptionsbänder sind im Roth und Orange vorhanden. Kohlensaure Alkalien und Ammoniak lösen es mit tiefrother, concentrirte Schwefelsäure mit orangerother Farbe auf. Kalk und Barytwasser bilden rothviolette in Wasser etwas lösliche Niederschläge. Alkoholisches Bleiacetat bildet einen braunrothen Niederschlag.

Es schmilzt bei 208° bis 210° und sublimirt in sehr schönen orangerothen Spiessen. Beizen färbt es leicht und intensiv an, in Farben, die jenen mit Nitroalizarin erzeugten sehr ähneln.

Tetrachloralizarin, $C_{14}H_4Cl_4O_4$.

Mol.-Gew. 378.

Es entsteht beim Erhitzen von Alizarin mit Pentachlorantimon auf 100° im zugeschmolzenen Rohre; die Reactionsmasse ist fest und dunkelbraun. Beim Auskochen mit Salzsäure hinterbleibt ein brauner Körper, der durch Lösen in Natronlauge, Fällen mit Säure und Krystallisiren aus Benzol, Alkohol, gereinigt als rothbraunes, krystallinisches Pulver erhalten wird.

Es löst sich in Natronlauge mit brauner Farbe. In Wasser ist es unlöslich, Eisessig, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heisser Alkohol dagegen lösen es leicht.

Es beginnt bei 260° zu schmelzen, verkohlt aber bei höherer Temperatur fast gänzlich. Beizen färbt es nicht an.

Monobromalizarin, $C_{14}H_7BrO_4$.

Mol.-Gew. 319.

Es entsteht beim Schmelzen von Tribromanthrachinon mit Kali bei 180°. Man reinigt es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig. Es ist in Alkohol schwer löslich, leicht löslich in Eisessig; Beizen färbt es ähnlich dem Alizarin. Der Schmelzpunkt liegt über 280°.

Dibromalizarin, $C_{14}H_6Br_2O_4$.

Mol.-Gew. 398.

Es entsteht, wenn Alizarin mit dem doppelten Gewicht Brom und wenig Jod längere Zeit im Wasserbade im geschlossenen Rohr erhitzt wird. Man löst die Masse in Natronlauge, fällt die tiefrothe Lösung mit Salzsäure und krystallisirt den hellbraunen Niederschlag aus Eisessig um.

Es ist schwer löslich in Alkohol und siedendem Wasser, leicht löslich in Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Kaustische und kohlensaure Alkalien lösen es mit dunkelrother Farbe, ebenso Ammoniak. Die Absorptionsbänder sind dieselben wie jene einer gleich starken Dichloralizarinlösung. Baryt- und Kalkwasser geben rothe unlösliche Niederschläge. Bleiacetat giebt eine kirschrothe Fällung. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit braunrother Farbe.

Es schmilzt bei 168° bis 170° und sublimirt unter theilweiser Verkohlung in braunrothen kleinen Nadeln. Die Farben, welche es mit Beizen erzeugt, sind ähnlich den entsprechenden Nitroalizarinfarben.

Tetrabromalizarin, $C_{14}H_4Br_4O_4$.

Mol.-Gew. 556.

Diese Verbindung entsteht, wenn Alizarin mit überschüssigem Bromjod bei 180° behandelt wird. Der dunkle Rohrinhalt löst sich mit brauner Farbe unter Zurücklassung von ziemlich viel Kohle. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man es in krystallinischen Körnern.

Es ist in Alkohol und Wasser fast unlöslich, in Eisessig löst es sich mit rothbrauner Farbe. Die Lösungen in Alkalien oder in concentrirter Schwefelsäure sind dunkelroth bis braun. Kalk- und Barytwasser, ebenso alkoholisches Bleiacetat geben braunrothe Niederschläge.

Es schmilzt erst bei hoher Temperatur und sublimirt unter starker Verkohlung als brauner Anflug. Beizen färbt es nicht an.

Durch weitere Behandlung mit Brom zerfällt das Anthracenmolecül, es bildet sich Kohlendioxyd, Perbrommethan und Perbrombenzol, also jene Producte, welche Merz und Weith als die Endproducte der Einwirkung von Halogenen auf aromatische Körper angeben.

Nitroalizarin, $C_{14}H_5(NO_2)(OH)_2O_2$.

Mol.-Gew. 285.

Von diesem Körper existiren zwei Modificationen. Die eine wurde erhalten von Perkin durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diacetylalizarin. Die andere wurde zuerst von Rosenstiehl dargestellt, welcher salpetrige Säure auf trockenes Alizarin einwirken liess.

Zur Darstellung im Grossen liess sich Caro mehrere Verfahren in England patentiren. Entweder breitet man das Alizarin in sehr dünner Schicht auf dem Boden geschlossener Kammern aus und leitet salpetrigsaure Dämpfe ein oder man löst das Alizarin in Aether, Eisessig, Petroleum oder Nitrobenzol und behandelt diese Lösungen mit salpetriger Säure.

Bei Anwendung von Nitrobenzol nimmt man 20 Thle. des letzteren auf 1 Thl. Alizarin; die salpetrige Säure wird so lange zugeleitet, als sie noch absorbirt wird. Der grösste Theil des Nitroalizarins scheidet sich von selbst krystallinisch aus, den in Lösung gebliebenen Theil kann man entweder durch Verdampfen des Nitrobenzols oder durch Zusatz von wässeriger Aetzkalilösung abscheiden. Wendet man Eisessig als Lösungsmittel an, so soll Salpetersäure von 1,38 specif. Gew. zugesetzt werden. Wiederholtes Behandeln mit Aetzkali, Waschen und Filtriren liefern das Nitroalizarin in nahezu chemisch reinem Zustande. Schliesslich wird noch concentrirte Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,848 als Lösungsmittel vorgeschlagen. In diesem Falle wird die Salpetersäure entweder frei oder als Salz zugesetzt. In allen Fällen kann die Lösung gelinde erwärmt werden.

Aus Eisessig erhält man das Nitroalizarin entweder in gelben Nadeln oder Blättchen, manchmal aber erhält man es auch in fast schwarzen nadelförmigen Krystallen. Der Schmelzpunkt des Nitroalizarins liegt bei 244°. Es sublimirt in gelben Blättchen unter theilweiser Verkohlung. Die Kali- und Natronsalze sind bei Gegenwart von überschüssiger Alkalilauge fast unlöslich, die neutralen Salze lösen sich in Wasser mit purpurrother Farbe. Die Lösungen in verdünntem kohlen-

saurem Natron und Ammoniak sind etwas röther als jene in Kalilauge. Concentrirte Sodalösung und starker Ammoniak lösen es nur schwierig. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit goldgelber Farbe. Die Baryt- und Kalklacke sind braunroth gefärbt und unlöslich in Wasser. Alkoholisches Bleiacetat erzeugt einen rothen Niederschlag, welcher sich in siedendem Wasser etwas löst. Alkoholisches Kupferacetat giebt eine rothe Färbung.

Das Nitroalizarin ist ein kräftiger Farbstoff und färbt Thonerdebeizen orange, Eisenbeizen röthlich violett.

Das Nitroalizarin Perkin's, welches Schunk und Römer α-Nitroalizarin nennen, unterscheidet sich wesentlich von dem eben beschriebenen. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 194° bis 196°. In Kalilauge ist es leichter löslich, nach längerem Stehen jedoch scheiden sich lange nadelförmige, dunkelblauviolett gefärbte Krystalle des Kalisalzes ab. Die Lösungen in Soda besitzen eine mehr rothviolette Farbe als die Kalilösung. In Eisessig oder Alkohol ist es schwerer löslich als die β-Verbindung. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit tief goldgelber Farbe. Der Barytlack ist blauviolett, der Kalklack rothviolett, beide sind unlöslich in Wasser. Alkoholisches Bleiacetat giebt eine blutrothe Lösung, aus welcher sich beim Kochen ein rother Niederschlag abscheidet. Alkoholisches Kupferacetat giebt eine rothe Färbung. Es sublimirt nur unter starker Verkohlung.

Im β-Nitroalizarin ist jedenfalls die Nitrogruppe an Stelle der einen Hydroxylgruppe des Purpurins vorhanden, da das β-Nitroalizarin durch Reduction und hierauf folgende Behandlung mit salpetriger Säure in Purpurin übergeht. Die Constitution des β-Nitroalizarins würde also sein: Hydroxyle 1,2, Nitrogruppe 4.

Das β-Nitroalizarin bildet den Hauptbestandtheil des im Handel vorkommenden Alizarinorange.

Ueber die Verwendung des Alizarinorange hat Stamm einige wichtige Mittheilungen gemacht. Er druckte verschiedene Mischungen von Nitroalizarin mit Beizen, namentlich mit solchen, welche am meisten geneigt sind, gefärbte Lacke zu geben, und suchte diejenigen Resultate, welche vom grössten Werthe zu sein schienen, heraus, und stellte die Bedingungen fest, unter welchen die glänzendsten und tiefsten Farben erhalten werden können.

Die interessanteste Farbe ist die, welche Thonerdebeize giebt. Es ist ein röthliches Orange, matt und trübe nach der ersten Waschung, aber sehr lebhaft nach dem Seifen, so dass es auf geöltem Tuch dem chromsauren Blei gleichkommt.

Eisenbeize, rothes Blutlaugensalz und Chrombeize oder letztere beide gemischt, geben ebenfalls verschiedene Farben, doch scheint bis jetzt nur der Thonerdelack Anwendung in der Färberei finden zu können.

Durch Behandeln des Alizarins mit concentrirter Salpetersäure und Kochen des gelben nitrirten Products mit Wasser erhielt Strecker ein

Nitrooxyalizarin, welches sich in rothen Krystallen abschied. Diese Krystalle färben Thonerdebeizen prachtvoll scharlach, in welcher Beziehung aber dieses Nitropurpurin zum Nitroalizarin steht, ist noch nicht erwiesen.

Acetyl-β-Nitroalizarin, $C_{14}H_5(NO_2)O_2.(O.C_2H_3O)_2$.

Mol.-Gew. 369.

Es entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf Nitroalizarin, ist aber schwierig zu reinigen, da es sowohl durch Alkohol als durch Eisessig theilweise zersetzt wird. Hat man es aber einmal aus Benzol krystallisirt, so kann es auch aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Es schmilzt bei 218°, krystallisirt in langen gelben Nadeln, welche sich in Sodalösung nicht lösen.

β-Amidoalizarin, $C_{14}H_5.NH_2.(OH)_2O_2$.

Mol.-Gew. 255.

Während Rosenstiehl sowie Grawitz bei der Reduction des Nitroalizarins zwei verschiedene Amidoalizarine erhalten haben wollen, erwähnen Schunk und Römer nur eines einzigen, und letztere Angabe ist jedenfalls die richtigere. Zahlreiche Versuche haben gezeigt, dass das Nitroalizarin des Handels nach der Methode von Rosenstiehl dargestellt aus nur einem Nitroproduct besteht; wie nun aus einem einheitlichen Nitrokörper zwei verschiedene Amidoderivate entstehen sollen, ist nicht recht ersichtlich. Die Reduction des Nitroalizarins kann auf verschiedene Art erfolgen. Sehr leicht geht dieselbe vor sich, wenn man das Nitroalizarin in verdünnter Natronlauge löst, gelinde erwärmt und Zinkstaub hinzufügt. Die purpurrothe Farbe des Nitroalizarinnatriums geht durch Violett in Blau über, und wenn die Lösung möglichst rein blau geworden ist, giesst man sie vom Zinkstaub ab und neutralisirt mit einer Säure. Das Amidoalizarin scheidet sich hierbei in rothen Flocken ab. Bei Ausführung dieses Verfahrens ist jedoch grosse Vorsicht nöthig. Wendet man nämlich zu viel Zinkstaub an und steigert die Temperatur zu hoch, so verschwindet in kurzer Zeit die blaue Farbe der Lösung, dieselbe wird gelb und scheidet auf Zusatz von Säure nichts mehr. Was für Körper bei dieser fortgesetzten Reduction entstehen, ist noch nicht untersucht worden. Als reducirende Agentien kann man auch Zinnoxydulnatron in alkalischer Lösung, oder Zinn oder Zink und Salzsäure anwenden, die besten Resultate aber liefert Schwefelammonium oder Schwefelnatrium. Man löst das Nitroalizarin in verdünntem Ammoniak oder Natronhydrat und leitet in diese Lösungen Schwefelwasserstoff ein. In kurzer Zeit wird die Lösung röther

und es scheiden sich rothe Flocken aus. Ist die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so verdünnt man sie mit Wasser, fügt Säure hinzu, um alles Amidoalizarin auszuscheiden, filtrirt, wäscht mit Wasser neutral und krystallisirt aus Eisessig um. Man erhält es aus diesem Lösungsmittel als metallisch glänzende, tiefrothe, prismatische Krystalle, welche über 300° schmelzen.

Es sublimirt theilweise in rothen bis orangerothen Nadeln, während gleichzeitig ein Theil verkohlt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit tiefgelber Farbe, in Salzsäure schwierig ebenfalls mit gelber Farbe. Aus dieser salzsauren Lösung fällt Wasser ein gelbes Salz aus, welches sich schon beim Waschen mit Wasser zersetzt. In Alkohol löst es sich schwer mit rothgelber Farbe. In Kalilauge löst es sich mit rein blauer Farbe. Diese Lösung zeigt keine Absorptionsbänder. An der Luft ändert sich die Farbe zunächst in Violett und diese Lösung besitzt zwei Absorptionsbänder, schliesslich wird sie farblos.

In Soda löst es sich mit braunrother Farbe, ebenso in Ammoniak. Thonerdebeizen färbt es mattroth, Eisenbeizen grau bis violett.

Behandelt man das Amidoalizarin mit Essigsäureanhydrid, so entsteht eine Acetylverbindung, welche graue Krystalle bildet und bei 252° schmilzt.

Sehr viel Aehnlichkeit mit obigem Amidoalizarin haben die Körper, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure allein oder in Gegenwart von Glycol, Erythrit oder Rohrzucker auf Nitroalizarin entstehen. Die Lösungen aller dieser Reactionsproducte in Aetzkali sind rein blau, die Färbungen, welche mit Thonerdebeizen und Eisenbeizen entstehen, gleichen vollständig jenen, welche Amidoalizarin liefert, doch sind die resp. Körper selbst noch zu wenig untersucht, um ihre Identität mit dem Amidoalizarin aussprechen zu können.

Alizarinblau, $C_{17}H_{11}NO_4$ oder $C_{17}H_9NO_4$.

Mol.-Gew. 293 oder 291.

Die ersten Angaben über die Einwirkung des Glycerins auf Phenole bei Gegenwart von Schwefelsäure machte Reichl, welcher angab, hierbei einen rothen Farbstoff erhalten zu haben, auch weitere Mittheilungen in Aussicht stellte, die jedoch bis jetzt nicht erfolgt sind. Jedenfalls angeregt durch diese Arbeit, liess hierauf Prud'homme das Glycerin auf Alizarin sowohl als auch auf Nitroalizarin einwirken (welche beide, wie in den Abhandlungen angegeben wird, sich in Teigform befinden), und erhielt hierbei Farbstoffe und zwar aus Alizarin einen, der die grösste Aehnlichkeit mit Alizarin selbst hat, dessen alkalische Lösung aber orange gefärbt ist (?) und auf Zusatz von Alkohol Dichroismus zeigt, so dass sie im durchfallenden Licht rothviolett, im auffallenden Licht grün erscheint. Aus Mononitroalizarin erhielt er einen Körper, welcher

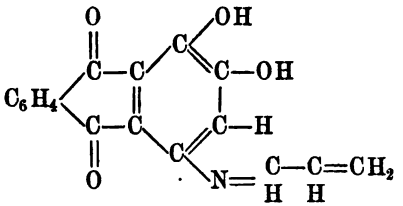
Eisenbeizen indigblau färbte. Kurze Zeit darauf theilte Brunk der Soc. ind. de Muhlhouse mit, dass es ihm gelungen sei, angeregt durch die Versuche Prud'homme's, aus der Schmelze des Mononitroalizarins mit Glycerin und Schwefelsäure einen blauen Farbstoff zu isoliren, den er Alizarinblau nannte und schliesslich theilte noch Gräbe die Resultate seiner Untersuchungen über diesen Körper mit.

Prud'homme beschreibt nun zwar einen Farbstoff, der Eisenbeizen indigblau färbt, allein nach den von ihm angegebenen Verhältnissen erhält man denselben nur in minimalen Quantitäten. Bessere Resultate erhält man, wenn man das Nitroalizarin in trockenem, fein gepulvertem Zustande anwendet. Nach Koch soll man 1 Thl. Nitroalizarin mit 5 Thln. wasserfreiem Glycerin und 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 200° erhitzen, nach erfolgter Reaction die Masse in alkalisches Wasser giessen und Zinkstaub zufügen. Beim Erwärmen wird das Alizarinblau reducirt und geht in Lösung; dieselbe wird abfiltrirt und mit Luft das Blau wieder ausgefällt. Witz will durch Anwendung von etwas mehr Schwefelsäure als Prud'homme angiebt, das Nitroalizarin in Zeit von 10 bis 15 Minuten unter Erhitzen auf 150° vollständig in Alizarinblau übergeführt haben, eine Angabe, die aber wohl nicht wörtlich zu nehmen ist. Die Anwendung so hoher Temperaturen wie 150 bis 200° ist jedoch zur Bildung des Alizarinblaus gar nicht erforderlich, die Reaction tritt schon bei 90° ein und verläuft ziemlich stürmisch in 3 bis 4 Minuten, wobei die Temperatur von selbst auf 150° steigt. Da das Blau mit Säuren Salze bildet, so ist es nur nöthig, die Schmelze mit Wasser zu verdünnen und auszukochen. Man erhält so eine tiefrothbraune Lösung, aus welcher sich beim Erkalten das Blau in Gestalt brauner Flocken abscheidet, welche beim Auswaschen mit Wasser blau werden. Dieser Uebergang der Farbe von Braun in Blau rührt daher, dass das Blau aus Säuren mit einem Molecül der Säure krystallisirt, welche jedoch schon beim Auswaschen mit Wasser entfernt wird.

Zur Gewinnung des völlig reinen Farbstoffs wird die blaue Paste getrocknet und aus verschiedenen Lösungsmitteln krystallisirt. Alkohol eignet sich hierzu schlecht, da er zu wenig löst, besser sind Amylalkohol, Eisessig und hochsiedende Naphtha. Gräbe giebt zwar an, dass sich das Blau beim Kochen mit Eisessig verändere, allein dies ist ein Irrthum, die blauen blätterigen Krystalle sind nur das essigsaure Salz des Blaus, welches schon beim Waschen mit Wasser sowie beim Trocknen bei 140° die Essigsäure wieder abgiebt. Am besten wendet man zur völligen Reinigung die verschiedenen Lösungsmittel nach einander an und entfernt schliesslich die Naphtha durch Waschen mit Alkohol und Aether und trocknet bei 110° C.

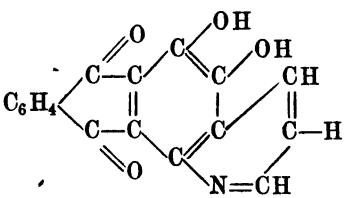
So dargestellt erhält man das Alizarinblau als braune glänzende Krystallnadeln, die oft über 1 cm lang werden, bei 268° bis 270° schmelzen und beim Erhitzen unter starker Verkohlung sublimiren.

Die Constitution des Alizarinblaus ist bis jetzt noch nicht erwiesen, nimmt man aber die Formel $C_{17}H_{11}NO_4$ an, zu welcher Gräbe's Zahlen immerhin genügend passen, so könnte man es als



betrachten, worin der Sauerstoff des Nitroalizarins durch den Acroleïnrest ersetzt wäre. Hiernach würde das Mononitroalizarin zuerst unter dem Einfluss der Schwefelsäure und des Glycerins zu Amidoalizarin reducirt und dieses verbände sich unter Wasseraustritt mit dem aus dem Glycerin entstehenden Acroleïn. Hiergegen spricht freilich die Thatsache, dass Amidoalizarin bei Behandlung mit Acroleïn nicht in Blau übergeht.

In neuester Zeit hat Gräbe für das Alizarinblau die Constitutionsformel



aufgestellt, wodurch das Alizarinblau als das Chinolin des Anthrachinons zu betrachten wäre. Dass die substituirende Gruppe in dem Benzolkern erhalten ist, welcher die Hydroxylgruppen enthält, dafür spricht die leichte Bildung von Phtalsäure. Dass die Hydroxylgruppen noch intact sind, wird bewiesen durch die Entstehung einer Diacetylverbindung, sowie durch die Bildung der Salze mit Alkalien und Metallen. Die mit wenig Natronlauge erhaltene blaue Lösung enthält jedenfalls das saure Salz, während auf Zusatz von mehr Alkali das neutrale Salz in Gestalt grüner Flocken ausfällt. Es bleibt also nur die Nitrogruppe, indem dieselbe zuerst zur Amidogruppe reducirt würde, übrig, oder die Substitution müsste am Kohlenstoffkern selbst durch Ersetzung des noch vorhandenen Wasserstoffs geschehen. Der erstere Fall ist der wahrscheinlichere. Wäre die Amidgruppe noch im freien Zustande vorhanden, so müsste bei der Behandlung mit salpetriger Säure eine Azoverbindung entstehen, statt dessen wirkt salpetrige Säure in der Kälte fast gar nicht ein, in der Siedehitze entsteht Phtalsäure. Ferner spricht die Bildung der Cyanwasserstoffsäure (siehe unten) für die erstere Ansicht, und auch die Bildung so unbeständiger Salze mit Säuren dürfte wohl auf

Rechnung des so stark in Anspruch genommenen Stickstoffs gestellt werden. Hiernach würde das Alizarinblau ähnliche Constitution, wie die von Ladenburg aus Orthodiaminen und Aldehyden dargestellten Aldehydine besitzen.

In kaustischen Alkalien löst es sich, wenn ein Ueberschuss an Alkali vermieden wird, mit blauer Farbe, auf Zusatz von mehr Alkali fallen jedoch grüne Flocken aus. Beim Behandeln der alkalischen Lösung mit Zinkstaub färbt sich die Lösung roth, nimmt aber beim Schütteln mit Luft wieder die ursprüngliche blaue Farbe an. Beim Behandeln mit Salpetersäure entsteht Phtalsäure; dieselbe Säure wird erhalten, wenn man das Blau mit Schwefelsäure auf 230° erhitzt, oder wenn man in eine siedende alkoholische Lösung salpetrige Säure einleitet. Eine kalte alkoholische Lösung des Blaus wird von salpetriger Säure nicht verändert.

Mit kaustischem Kali im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt, bildet es eine weisse Masse, welche jedoch beim Auskochen mit Wasser wieder grün wird. Salzsäure sowie Barytwasser wirken selbst bei 260° nicht auf das Blau ein. In schwefelsaurer Lösung mit Arsensäure erhitzt verändert es sich nicht.

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 230° sublimiren, wie schon erwähnt, reichliche Mengen von Phtalsäure; die rückbleibende Lösung färbt sich mit Kali bräunlich. Verdünnt man sie mit Wasser, entfernt die Schwefelsäure durch Kalkmilch und zersetzt das in Lösung gebliebene Kalksalz mit Soda, so erhält man ein wenig eines gelbrothen Natronsalzes, welches beim Schmelzen mit Kali und Zersetzen der Schmelze mit Säure reichliche Mengen von Cyanwasserstoff liefert, welcher durch die Bildung von Berlinerblau nachgewiesen werden kann. Die mit Säuren zersetzte Schmelze giebt beim Ausschütteln mit Aether an letzteren ein wenig einer Substanz ab, welche nach dem Verdampfen des Aethers als braune schmierige Masse zurückbleibt, sich in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid violett färbt und mit salpetrigsaurem Kali und Schwefelsäure roth färbt.

Wird das Blau in Eisessig gelöst und Brom zugefügt, so erhält man eine gelbbraune Lösung. Beim Neutralisiren derselben entweichen reichliche Mengen von Brom, gleichzeitig scheiden sich gelbe Flocken aus, die bei 153° schmelzen. Beim Umkrystallisiren derselben aus Benzol werden hellgelbe Krystalle erhalten, die bei 276° schmelzen und alle Eigenschaften des Anthrachinons zeigen. Eigenthümlich verhält sich das Blau, wenn es in trockenem Zustande mit Brom übergossen wird. Nachdem das überschüssige Brom verjagt ist, erhält man eine dunkelbraune Masse, welche Wasser gelb färbt (wahrscheinlich von noch etwas Brom herrührend), während das Meiste ungelöst bleibt. Erwärmt man nun, so wird die erst klare Lösung plötzlich durch einen weissen Niederschlag getrübt, kurz darauf wird derselbe blau, löst sich dann wieder

zur rothvioletten Lösung, welche beim Erkalten blaue Flocken abscheidet.

Chlor wirkt auf das Blau in der Kälte nicht ein, leicht aber, wenn dasselbe in Nitrobenzol gelöst ist. Man fällt die Lösung mit Alkohol und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um. Man erhält so harte weisse Tafeln, welche bei 174° schmelzen.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub entstehen weisse blätterige Krystalle und eine gelbe amorphe Masse. Kocht man die ganze Masse mit verdünnter Schwefelsäure aus, so erhält man eine gelbe Lösung, welche stark grüne Fluorescenz besitzt und fast völlig einer Acridinlösung gleicht. Alkalien fällen aus dieser Lösung weisse Flocken.

Die Salze des Alizarinblaus mit Basen entstehen, wenn eine alkalische Lösung des Blaus mit einer Lösung des betreffenden Salzes versetzt wird. Sie sind in Wasser unlöslich und bilden grünblaue amorphe Niederschläge. Ausgezeichnet durch seine Beständigkeit ist das Kupfersalz. Es entsteht, wenn man das Blau in Schwefelsäure löst und diese Lösung in eine verdünnte heisse Kupfervitriollösung in dünnem Strahle eingiesst. Das Kupfersalz scheidet sich sofort als schöne blaue Flocken aus, die beim Trocknen Kupferglanz wie Berlinerblau annehmen. Dieses Kupfersalz kann mit Kalilauge, Eisessig, verdünnter Schwefelsäure gekocht werden, ohne sich zu zersetzen. Salpetersäure jedoch zersetzt es schon bei der Temperatur des Wasserbades.

Wird das Alizarinblau mit Essigsäureanhydrid auf 180° erhitzt, so entsteht eine Acetylverbindung, welche jedoch ziemlich unbeständig ist. Schon beim Umkrystallisiren aus Eisessig, mehr noch aus Alkohol, zersetzt sich die Verbindung, namentlich bei den ersten Krystallisationen ziemlich leicht. Aus Eisessig krystallisirt sie mit Krystallessigsäure, welche aber schon bei 100° entweicht, wodurch die orangenen glänzenden Nadeln matt werden. Die Acetylverbindung schmilzt bei 224,5°, die Analysenzahlen passen zu einer Diacetylverbindung.

Das Alizarinblau erregte seiner Zeit grosses Aufsehen, da man es als Ersatz für Indigo anzuwenden hoffte. Einestheils sollte das Drucken mit demselben viel leichter vor sich gehen, anderentheils auch das Färben sehr einfache Operationen erfordern. Die gehegten Erwartungen haben sich jedoch nicht erfüllt. Der hohe Preis des Blaus (aus 100 Theilen Nitroalizarin erhält man höchstens 45 Theile Blau) sowie die Unechtheit gegen Licht haben dasselbe in sehr kurzer Zeit fast völlig wieder aus dem Handel verschwinden lassen.

Beim Reduciren des Blaus mit Zinkstaub entsteht, wie schon oben angegeben, eine Base, welche sehr dem Acridin ähnelt und von Gräbe genauer untersucht ist. Betrachtet man mit Gräbe das Blau als $C_{17}H_9NO_4$, so erhält die Base die Formel $C_{17}H_{11}N$. Die von Gräbe angegebene Dampfdichte stimmt jedoch besser zur Formel $C_{17}H_{13}N$, als zur erstgenannten.

Rein erhält man die Base, wenn man das Rohproduct, welches bei der Reduction mit Zinkstaub entsteht, in verdünnter Salzsäure löst, mit Ammoniak fällt und den Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so Blättchen oder Tafeln, die oft eine bräunliche Farbe annehmen; sie lassen sich sublimiren und bilden alsdann völlig farblose Blättchen. In Alkohol und Aether löst sich die Base leicht, nicht in Wasser. Ihre verdünnten Lösungen besitzen schön blaugrüne Fluorescenz.

Die Salze der Base sind alle goldgelb und zeigen deren Lösungen, namentlich in Alkohol und in verdünntem Zustande prachtvolle grünblaue Fluorescenz.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Wasser in kleinen Säulen, aus einer alkoholischen Lösung wird es durch Salzsäure in feinen Nadeln gefällt. Es löst sich wenig in kaltem, viel reichlicher in heissem Wasser, sehr wenig in Alkohol. Das schwefelsaure Salz bildet Nadeln, die sich reichlich in heissem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Wasser und schwer in Alkohol lösen. Mit Pikrinsäure bildet sie ein Salz, welches sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol löst und in feinen Nadeln krystallisirt. Das Platindoppelsalz besteht aus mikroskopischen Nadeln und ist in Wasser unlöslich.

Die Lösung des Blaus in Ammoniak zeigt eine zweiseitige Absorption des Spectrums, die im Roth erheblich stärker erscheint, als im Dunkelblau und keine Streifen erkennen lässt. Die ziegelrothe Lösung in NHO_3 zeigt Absorption mit starkem Schatten im Grün, der bei *EC* etwas heller erscheint und nach Indig hin ansteigende continuirliche Absorption. Die alkoholische Lösung mit Ammoniak versetzt zeigt im concentrirten Zustande eine continuirliche Absorption des rothen Spectrumrandes, beim Verdünnen mit Alkohol liefert die Lösung eine für Alizarinblau höchst wichtige Spectralreaction. Die Absorption besteht in drei Streifen, von denen der schwächste auf *D* und der zweite zwischen *d* und *c* bei Himmelslicht, der dritte an der äussersten Grenze gelegene stärkste nur bei intensivem Lampenlichte wahrnehmbar ist. Alkoholische Kalilösung absorbirt am stärksten die rothe Seite des Spectrums, ohne jedoch Streifen zu zeigen.

Zum Nachweis des Alizarinblaus ist es am empfehlenswerthesten, die gefärbten Zeuge mit verdünnter Salzsäure zu erwärmen, den Farbstoff mit Amylalkohol aus der sauren Lösung auszuziehen und die Amylalkohollösung mit Alkohol und Ammonium zu versetzen.

Anschliessend hieran sei noch die Darstellung folgender Alizarinfarbstoffe erwähnt, welche sich M. Clark in England patentiren liess. Dieses Patent erstreckt sich auf die Gewinnung von Oxyalizarin, Mono-, Di- und Trinitroalizarin, Mono-, Di-, Trinitrooxyalizarin und Chloroxyalizarin. Das Oxyalizarin erhält man, indem man Alizarin in concentrirter Schwefelsäure löst und der kalten Lösung etwa 26 Proc. Salpetersäure frei oder in Salzform zufügt; hierauf erhitzt man allmälig, bis eine herausgenommene Probe sich in Natron mit rother Farbe löst und

giesst dann in dünnem Strahle in viel Wasser. Das in Flocken sich ausscheidende Oxyalizarin wird filtrirt, gewaschen und getrocknet. Die Nitroalizarine sollen entstehen durch Zusatz von 1, 2 oder 3 Aequivalenten Salpetersäure zu einen Aequivalent in Schwefelsäure gelöstem Alizarin. Oxyalizarin soll bei gleicher Behandlung Nitrooxyalizarin liefern. Die Substitution von Chlor und Ueberchlorsäure für die Salpetersäure liefert die Oxychlorabkömmlinge.

Das oben erwähnte Nitrooxyalizarin ist jedenfalls identisch mit dem von Strecker beschriebenen Nitropurpurin und ist dem ganzen Patent überhaupt kein Werth beizulegen.

Alizarinsulfosäure, $C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3H$.

Mol.-Gew. 320.

Die ersten Angaben über diese Säure stammen von Gräbe und Liebermann her. Diese Forscher behandelten Alizarin mit Schwefelsäure bei so hoher Temperatur, dass auf Zusatz von Wasser sich kein Alizarin mehr abschied. v. Perger, welcher späterhin diese Säure genauer untersuchte, giebt darüber folgende Angaben. Man löst chemisch-reines Alizarin in starker Schwefelsäure, welche frei von Thonerde sein muss, und erhitzt auf circa 130° bis 140° so lange, bis auf Zusatz von Wasser kein Niederschlag mehr entsteht.

Unterbricht man die Reaction, sobald sich eine genügende Menge Alizarinsulfosäure gebildet hat, und giesst man die Masse in eine grosse Menge kalten Wassers, lässt erkalten und filtrirt, so erhält man eine gelbbraune Lösung von Alizarinsulfosäure. Die klare Lösung der Säure wird erst vorsichtig mit Bleicarbonat digerirt, von dem entstandenen Bleisulfat getrennt und der noch in der Lösung etwa enthaltene Theil der Schwefelsäure mit Bleizuckerlösung entfernt. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, die Lösung vom Schwefelblei filtrirt und im Wasserbade zur Trockene verdampft. Beim Auflösen dieses Rückstandes in Wasser und beim Filtriren bleibt Alizarin zurück. Diese Operation wird mehrere Male wiederholt, schliesslich der trockene Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung so lange mit Aether extrahirt, bis kein Alizarin mehr nachzuweisen ist, hierauf eingedampft und in Alkohol gelöst, um die Säure zu krystallisiren. Nach langem Stehen dieser Lösung scheidet sich eine schön gelbe Masse aus, die sich sowohl von der Lösung der Alizarinsulfosäure als von Alizarin vollkommen unterscheidet und beim Schmelzen mit Alkalien schon bei 140° einen prächtig roth, in Alkalien löslichen Farbstoff liefert, der mit dem Purpurin, welches nach Laland's Methode aus Alizarin erhalten werden kann, identisch ist.

Dieser Körper ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser leichter löslich und krystallisirt aus der heissen Lösung in schönen gelben Krystallen. Aether löst keine Spur davon. In Natronlauge löst sich das Product mit violetter Farbe, die beim Erhitzen der Lösung rein blau wird.

Versetzt man die heisse alkalische Lösung mit Salzsäure, so wird sie hellgelb und erst beim Erkalten fallen wieder Flocken der Sulfosäure aus. Diesen sich ausscheidenden Körper nennt v. Perger Alizarinpurpursulfosäure. Das verschiedene Verhalten der Alizarinsulfosäure und der Alizarinpurpursulfosäure wird durch die a. f. S. vergleichende Zusammenstellung ersichtlich.

Jedenfalls dieselbe Alizarinsulfosäure ist diejenige, welche vor einigen Jahren von Glaser gefunden wurde, von Gräbe aber genauer untersucht worden ist. Diese Säure findet sich in den Mutterlaugen des Alizarins und ist in derselben reichlicher vorhanden, wenn die Anthrachinonsulfosäure mit gewöhnlicher Schwefelsäure dargestellt wird und bei der Schmelze dieser Anthrachinonsulfosäure kein Kaliumchlorat zugefügt wird. Beim Fällen der Alizarinschmelze bleibt das alizarinsulfosaure Natron in Lösung. Durch Eindampfen der vom Alizarin getrennten Laugen und Sättigen derselben mit Kochsalz scheidet sich das Natronsalz der Sulfosäure ab und kann durch Krystallisation aus Wasser oder Alkohol gereinigt werden. Das Natronsalz bildet orangegelbe Nadeln, löst sich leicht in Wasser, weniger aber in Lösungen, welche Kochsalz oder Salzsäure enthalten. In kaltem Alkohol löst es sich schwer, aus heissem lässt es sich leicht krystallisirt erhalten. Durch Alkalien wird die gelbe Lösung violett. Salzsäure regenerirt das Salz mit einem Atom Natrium, Schwefelsäure setzt die Säure in Freiheit.

Beim Erhitzen im trocknen Zustande bildet sich reines Alizarin; schmelzende Alkalien liefern braune in Alkalien mit schmutziger Farbe lösliche Flocken. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 200° bis 220° oder mit Wasser oder verdünnter Salzsäure bildet sich Alizarin. Verdünnte Salpetersäure liefert Phtalsäure, wodurch bewiesen wird, dass die beiden Hydroxyle und der Schwefelsäurerest in demselben Benzolkern enthalten sind. Bourcart hat gefunden, dass sich die drei verschiedenen Reihen von Salzen, welche der Alizarinsulfosäure entsprechen, darstellen lassen. Die Natrium- und Kaliumsalze sind in Wasser löslich, die Salze der alkalischen Erden und des Bleies sind unlöslich oder schwer löslich. Die Salze geben je nach der Anzahl der durch Metalle vertretenen Wasserstoffatome zwei verschiedene Absorptionsspectren.

Die Salze, welche der allgemeinen Formel

$$C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3M$$

entsprechen, sind orange oder gelb und geben im trocknen Zustande beim Erhitzen Alizarin.

	Alizarinsulfosäure	Alizarinpurpursulfosäure
In Wasser	leicht löslich mit gelbbrauner Farbe.	kalt schwer löslich, heiss leicht löslich mit rein gelber Farbe.
In Alkohol	mit gelbbrauner Farbe leicht löslich.	mit gelber Farbe schwer löslich.
In Aether	unlöslich.	unlöslich.
In concentrirter Schwefelsäure	mit brauner Farbe löslich.	mit gelbrother Farbe löslich.
Auf Zusatz von Wasser .	bleibt unverändert.	scheiden sich beim Erkalten die gelben Flocken der Säure aus.
In Aetzkalilösung	leicht violette Lösung, beim Kochen violett bleibend.	mit violetter Farbe löslich, durch Kochen prächtig blau.
In Ammoniak	mit violetter Farbe löslich.	mit purpurner Farbe löslich.
Mit Barytwasser	rothviolette Fällung.	blaue Fällung.
Mit Bleizuckerlösung . .	rothviolette Fällung.	blauviolette Fällung.
M. Chlorbarium in schwach salzsaurer Lösung . .	gelbe Lösung, bei Concentration derselben krystallisirt hellgelbes Barytsalz aus.	gelbe, in heissem Wasser schwer lösliche Fällung.
Mit Kupfersalzen	violette Färbung.	purpurne Färbung.
Schmelzende Alkalien . .	die Säure wird bei 140 bis 180° absolut nicht verändert, bei längerem und stärkerem Schmelzen tritt Zersetzung ein und es entsteht ein durch Säuren braun fallender Körper, der sich in Aether mit braunrother Farbe und in Alkalien mit schmutzig rother Farbe löst. Alizarin ist als Endproduct nicht nachzuweisen.	die Säure wird mit Aetzkali erst prächtig blau, bei 130° bis 140° wird die Schmelze schön roth, auf Zusatz von Salzsäure fallen braune Flocken, die sich in Aether leicht mit gelbrother Farbe lösen. Die Lösung in Alaun zeigt das bekannte Verhalten der Purpurinlösung.

Die Salze $C_{14}H_5O_2(SO_3M)(OM)OH$ liefern mit Ausnahme des Ammoniumsalzes kein Alizarin. Die Verbindungen der Alkalien sind rothviolett, die von Baryum und Calcium rothgelb.

Die Salze $C_{14}H_5O_2(SO_3M)(OM)_2$ verhalten sich beim Erhitzen wie die vorhergehenden. Sie sind mehr oder weniger intensiv violett und bilden die am leichtesten löslichen Verbindungen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Alizarinsulfosäure aus einer Anthrachinondisulfosäure entsteht, welche die beiden Schwefelsäurereste in demselben Benzolkern enthält. Die Untersuchungen v. Perger's über die Sulfosäure aus Monooxyanthrachinon sprechen sehr für diese Ansicht, doch ist es bis jetzt noch nicht möglich gewesen, der Anthrachinonsulfosäure selbst habhaft zu werden.

Methylalizarin, $C_{14}H_5.CH_3(OH)_2O_2$.

Mol.-Gew. 254.

Man erhält es am besten aus der Sulfosäure des Methylanthrachinons. Letzteres wird mit fünf bis sechs Theilen rauchender Schwefelsäure mehrere Stunden auf 250° bis 270° erhitzt, die noch nicht ganz erkaltete Flüssigkeit in Wasser gegossen, mit Calcium- oder Bariumcarbonat neutralisirt, mit Wasser ausgekocht und vom Calcium oder Bariumsulfat abfiltirt. Die Kalk- oder Barytsalze werden mit Calciumcarbonat zersetzt, von den unlöslichen Carbonaten abfiltrirt und die Lösung des Kaliumsalzes eingedampft. Schmilzt man nun mit Aetzkali bei 200°, so nimmt die Schmelze bald die Farbenerscheinungen der gewöhnlichen Alizarinschmelze an. Salzsäure fällt den Farbstoff in gelbbraunen Flocken, die am besten durch Sublimation gereinigt werden. Er sublimirt beim Erhitzen auf 200° in rothen Büschelchen. Auch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Aceton erhält man den Körper rein.

Es schmilzt bei 250° bis 252°, löst sich in Alkali mit blauvioletter Farbe; Kalk- und Barytsalze erzeugen blaue Niederschläge, Eisen- und Thonerdebeizen färbt es dem gewöhnlichen Alizarin sehr ähnlich.

Fraude erhielt Methylalizarin beim Schmelzen des Methyloxyanthrachinons mit Alkali bei 200°. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, durch Säuren gefällt und mit Aether extrahirt. Nach dem Verdampfen des Aethers und Sublimation des Rückstandes erhält man das Methylalizarin leicht rein. Auf gleiche Weise erhält man es beim Schmelzen des Monobrommethyloxyanthrachinons.

Alizarincarbonsäure, $C_{14}H_5CO.OH(OH)_2O_2$.

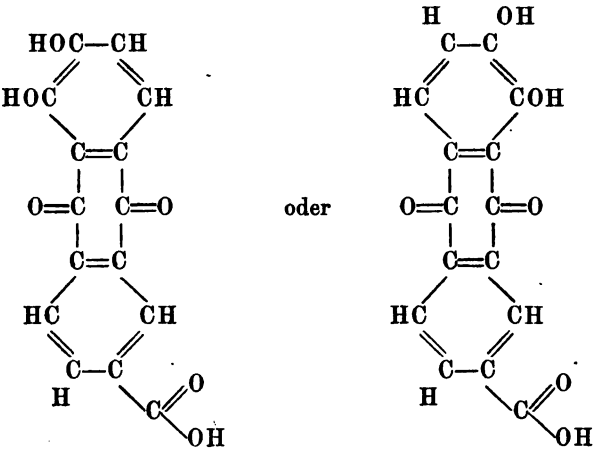
Mol.-Gew. 284.

Wird Anthrachinoncarbonsäure mit Schwefelsäure erhitzt, so erhält man eine Anthrachinoncarbonsulfosäure. Erhitzt man das Natronsalz derselben mit überschüssigem Aetznatron, so erhält man eine Schmelze, die in Farbe vollkommen einer Alizarinschmelze gleicht, weshalb denn auch Liebermann annahm, dass die entsprechende Carbonsulfosäure unter Kohlensäureabspaltung Alizarin liefere. Durch Hammerschlag's Versuche ist jedoch bewiesen worden, dass diese Annahme eine irrige war und dass die blauviolette Schmelze nicht Alizarin, sondern eine Alizarincarbonsäure enthält. Fällt man nun nämlich die Schmelze mit Säure aus, so entstehen rothe voluminöse Flocken, die in ihrer Farbe sehr dem Purpurin ähneln, sich aber durch ihre Löslichkeit in essigsaurem Natron und oxalsaurem Ammoniak als ein Anthrachinoncarbonsäurederivat zu erkennen geben. Der getrocknete Niederschlag bildet eine harte, spröde Masse, die in Alkohol ziemlich leicht, in allen übrigen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich ist. Die heissgesättigte alkoholische Lösung krystallisirt fast gar nicht. Fällt man mit Wasser aus, so erhält man ein feines ziegelrothes Pulver, welches getrocknet eine leicht zerreibliche Masse darstellt und bei 305° schmilzt. Vorsichtig erhitzt, sublimirt die Alizarincarbonsäure in kleinen rothen Nadeln, welche ebenfalls bei 305° schmelzen.

Die alkalische Lösung der Alizarincarbonsäure besitzt dieselbe Farbe wie eine Alizarinlösung, in sehr verdünnter Lösung jedoch ist sie rein blau. Die Kalk- und Barytlacke sind etwas blauer als die entsprechenden Alizarinlacke. Die Alaunverbindung ist roth. Die Lösung in essigsaurem Natron oder oxalsaurem Ammoniak ist rothbraun und durch Essigsäure nicht fällbar. Die Lösung in Ammoniak ist blauer als eine ammoniakalische Alizarinlösung. Mit Bleizuckerlösung erwärmt, entsteht ein violetter Niederschlag. In Schwefelsäure löst sie sich mit rothgelblicher Farbe. Gebeiztes Zeug färbt sie dem Alizarin ähnlich. Die Farben widerstehen aber dem Seifen gar nicht.

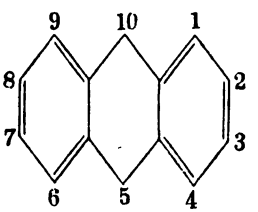
Durch Sublimation über Asbest erhält man Alizarin; durch Oxydation mit Salpetersäure liefert sie Trimellithsäure.

Die Bildung der Trimellithsäure zeigt, dass die Carboxylgruppe in der Alizarincarbonsäure entfernt von der bindenden Gruppe C_2O_2 steht und die beiden Hydroxyle sich in einem anderen Kern befinden, die Alizarinbildung spricht für die Stellung der Hydroxyle 1.2. Die Constitutionsformel der Alizarincarbonsäure wäre demgemäss entweder



Die Isomeren des Alizarins.

Der jetzt allgemein angenommenen Anthrachinonformel entsprechend und unter der Voraussetzung, dass die bindenden Kohlenstoffe in beiden Benzolkernen benachbarte Stellung einnehmen, das Anthrachinon also folgende Structur besitzt:



sind zehn Isomere möglich, nämlich in einem Kerne:

1.2, 1.3, 1.4, 2.3,

auf beide Kerne vertheilt:

1.9, 1.8, 1.7, 1.6, 2.8, 2.7.

Von diesen zehn möglichen Isomeren sind bis jetzt zehn bekannt, nämlich: Anthraflavinsäure, Isoanthraflavinsäure, Alizarin, Chinizarin, Chrysazin, Anthrarufin, Metabenzbioxyanthrachinon, Xanthopurpurin, Frangulinsäure (?) und Isalizarin (?). Was die Structur und die Stellung der Hydroxyle in den einzelnen Isomeren anbetrifft, so ist die Stellung der letzteren nur in dreien mit Sicherheit bekannt, nämlich: im Alizarin 1.2, Xanthopurpurin 1.3, und Chinizarin 1.4. Von den übrigen ist bis jetzt die Stellung der Hydroxylgruppen noch nicht ermittelt und nur soviel bekannt, dass dieselben auf beide Benzolkerne vertheilt sind.

Einige dieser Isomeren sind wirkliche Farbstoffe, d. h. sie geben mit Beizen bestimmte mehr oder weniger echte Farben, während dieses Färbevermögen, also die Bildung beständiger Farblacke, den meisten abgeht. Vergleicht man diese Dioxyanthrachinone mit den Mono- und Trioxyanthrachinonen, so findet man einen interessanten Zusammenhang. Die beiden Monooxyanthrachinone, Oxyanthrachinon und Erythroxyanthrachinon, färben gebeiztes Zeug nicht; Alizarin und Chinizarin sind wirkliche Farbstoffe und auch alle bekannten Trioxyanthrachinone geben mit Beizen gefärbte Verbindungen. Was das Alizarin und Chinizarin anbetrifft, so ist es sicher, dass beide Hydroxyle in einem Benzolkern enthalten sind; in den Trioxyanthrachinonen müssen stets zum Wenigsten zwei Hydroxyle in einem Benzolkern enthalten sein. Es scheint hiernach der bemerkenswerthe Umstand zu bestehen, dass ein Oxyanthrachinonderivat nur dann ein wirklicher Farbstoff ist, wenn zwei Hydroxyle in einem Benzolkern enthalten sind, doch kann auch ein Oxyanthrachinonderivat beide Hydroxyle in einem Kern enthalten, ohne ein wirklicher Farbstoff zu sein, wie dies bei dem Xanthopurpurin der Fall ist.

Xanthopurpurin, $C_{14}H_8O_4$. (1.3).

Mol.-Gew. 240.

Diese Verbindung wurde von Schützenberger und Schiffert im Purpurin des Handels entdeckt und aus dem Purpurin selbst dargestellt. Man erhält es durch Einwirkung von gewöhnlichem Phosphor auf eine alkalische Purpurinlösung. Der Phosphor löst sich ohne Gasentwickelung und die Reduction ist in wenigen Minuten vollendet. Die Farbe der Lösung geht von Rothviolett in Roth und schliesslich in Braun über. Das Product wird in angesäuertes Wasser gegossen, der entstehende flockige Niederschlag abfiltrirt und gewaschen.

Eine andere Methode zur Darstellung ist von Liebermann und Fischer beschrieben worden. Hiernach wird salpetrige Säure durch eine kochende alkoholische Lösung von Purpurinamid geleitet, es entweicht Stickstoff und das Endproduct ist Xanthopurpurin. Schützenberger erhielt es noch durch Reduction von Purpurin mit Zinnchlorür in alkalischer Lösung. Letzteres Verfahren ist von Liebermann motivirt worden. Purpurin wird in 10 Proc. Natronlauge gelöst und so lange Zinnsalzpulver zugesetzt, bis die ursprüngliche rothe Farbe der Flüssigkeit in Gelb übergegangen ist, indem man Sorge trägt, die Lösung stets so stark alkalisch zu erhalten, dass sich das Zinnsalz löst. Nach dem Abkühlen fällt man mit Säure, filtrirt und digerirt den Niederschlag mit etwas starker Salzsäure, um alles Zinn zu entfernen. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Barytwasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit Salzsäure gefällt und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt bei 262° bis 263°.

Rosenstiehl gelang es, Xanthopurpurin durch Oxydation in Purpurin überzuführen, und da Baeyer die Constitution des Purpurins bestimmte und ihm zufolge die Stellung 1.4 dem Chinizarin zukommt, so bleibt für die Stellung der Hydroxyle nur die Stellung 1.3 übrig. Liebermann und Fischer geben an, dass das Xanthopurpurin gebeiztes Zeug nicht färbe, nach Schützenberger jedoch soll es mit Beizen gelbe Verbindungen geben.

Das Xanthopurpurin bildet gelbe Massen und sublimirt leicht in orangegelben, dem Alizarin ähnelnden Nadeln.

In Alkohol, Essigsäure und Benzol ist es reichlich löslich, aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser als voluminöse Flocken gefällt, welche nach und nach dichter werden. Aus Eisessig krystallisirt es oft in 1 cm langen schmalen Prismen, die an der Luft ihren Glanz verlieren. Die Prismen sind rechtwinklig mit Gradenfläche, denen ein ausgezeichneter Blätterbruch entspricht. Diese Krystalle sind eine Essigsäureverbindung des Purpuroxanthins von der Formel:

$$3(C_{14}H_8O_4) + 2(C_2H_4O_2).$$

Wird das Xanthopurpurin mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und gewöhnlichem Phosphor erhitzt, so erhält man zuerst eine grüngelbe Substanz, welche aus Benzol in schönen Blättchen krystallisirt. Die alkalinische Lösung ist braun und oxydirt sich an der Luft unter Rückbildung von Xanthopurpurin. Mit Thonerdebeizen giebt es Nüancen ähnlich dem Quercitron und die Formel stimmt zu den Formeln $C_{14}H_{10}O_4$ oder $C_{14}H_{12}O_4$. Bei verlängerter Einwirkung von Jodwasserstoffsäure unter denselben Bedingungen werden beide Hydride des Anthracens erhalten. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert das Xanthopurpurin Anthracen. Beim Kochen mit einer alkalischen Lösung nimmt das Xanthopurpurin ein Atom Sauerstoff auf und geht in Purpurin über.

Bei der Oxydation giebt es sehr leicht und rein Phtalsäure. Mit essigsaurem Natron gekocht, bildet es ein in rothen Nadeln krystallisirendes Salz. Mit Kalk- und Barytwasser bildet es ebenfalls krystallisirte Verbindungen. Mit Arsensäure liefert es Purpurin. Das Diacetylxanthopurpurin schmilzt bei 184°.

Dibromxanthopurpurin, $C_{14}H_6Br_2O_4$.

Mol.-Gew. 398.

Lässt man Brom direct auf Xanthopurpurin in der Kälte einwirken, so bleibt nach dem Abblasen des überschüssigen Broms ein hellgelber Rückstand, welcher sich in Alkohol schwer, in Eisessig leicht löst. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisiren dann orangefarbene, sternförmig gruppirte Nadeln, welche bei 227° bis 230° schmelzen. Schwefelsäure und auch Kalihydrat führen es in Purpurin über.

Dibromxanthopurpurinammonium, $C_{14}H_4Br_2(NH_4O)_2O_2$.

Mol.-Gew. 432.

Man erhält es durch Kochen der Bromverbindung mit einer Lösung von essigsaurem Ammon. Es bildet kleine rothe, verfilzte Nadeln, welche einen prächtigen Metallglanz besitzen.

Dinitroxanthopurpurin, $C_{14}H_6(NO_2)_2O_4$.

Mol.-Gew. 330.

Es entsteht, wenn rauchende Salpetersäure vom specif. Gew. 1,48 in der Kälte auf Xanthopurpurin einwirkt. Die anfangs gelbrothe Lösung erstarrt nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei der Nitroverbindung. Diese ist löslich in Wasser, leichter löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und krystallisirt aus letzterem in hellrothen Nadeln, die bei 249° bis 250° schmelzen.

Dinitroxanthopurpurinammonium, $C_{14}H_4(NO_2)_2OH(NH_4O)O_2$.

Mol.-Gew. 347.

Man erhält dieses saure Salz in hellgelben, seidenglänzenden Nadeln, wenn man die Nitroverbindung in einer kochenden Lösung von essigsaurem Ammoniak löst. Es krystallisirt ohne Krystallwasser.

Löst man Xanthopurpurin in concentrirter Schwefelsäure und leitet durch die dunkle, gelbrothe Lösung einen Strom salpetriger Säure, so verdickt sich schliesslich die ganze Masse zu einem krystallinischen Brei. Diesen giesst man in dünnem Strahl in eine grosse Menge kalten Wassers. Es entsteht dann ein brauner Niederschlag, welchen man wegen der leichten Löslichkeit in Wasser nur annähernd von anhaftender Schwefelsäure befreit und mit Aether aufnimmt. Nach dem Verdunsten des letzteren bleibt ein krystallinischer Rückstand, der aus Eisessig umkrystallisirt in derben stahlblauen Nadeln anschiesst, welche in durchfallendem Lichte röthlich schimmern. In Wasser, Benzol, Alkohol, Aether und Eisessig ist der Körper leicht löslich, er färbt Wolle orange und schmilzt bei 249°. Die Analyse dieses Körpers ergab, dass derselbe ebenfalls Dinitroxanthopurpurin sei. Es hat denselben Schmelzpunkt wie jenes, aber ein völlig verschiedenes Aeusseres.

Dinitroxanthopurpurinbaryum, $C_{14}H_4(NO_2)_2BaO_2O_2$.

Mol.-Gew. 465.

Es wird durch Lösen von Dinitroxanthopurpurin in Wasser und Versetzen mit überschüssigem Barytwasser in dunkelrothen Nadeln ohne Krystallwasser erhalten.

Xanthopurpurinamid, $C_{14}H_9NO_3$.

Mol.-Gew. 239.

Es entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Xanthopurpurin. Nach beendeter Einwirkung wird die ammoniakalische Lösung mit Säure gefällt und die ausgewaschenen Flocken mehrmals mit überschüssigem Barytwasser aufgenommen, worin das Baryumsalz des Xanthopurpurins schwer, das des Amids leichter löslich ist. Auch die Magnesiumsalze können zur Trennung benutzt werden, da das Magnesiumsalz des Xanthopurpurins sich schwerer als das des Amids löst. Das Xanthopurpurinamid krystallisirt aus Alkohol in dem Purpuramid ähnlichen Nadeln.

Dimethylxanthopurpurin, $C_{14}H_6(CH_3O)_2O_2$.

Mol.-Gew. 268.

Es bildet sich, wenn Xanthopurpurin, Jodmethyl und Kali in molecularen Verhältnissen im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 120° erhitzt werden. Der Rohrinhalt wird mit absolutem Alkohol, welcher sich auch schon als Verdünnungsmittel im Rohre befand, ausgekocht und die Lösung so lange mit Wasser versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird ausgewaschen und zur Entfernung noch unveränderten Xanthopurpurins mit verdünnter Kalilauge versetzt. Das schön hellgelbe Dimethylxanthopurpurin krystallisirt aus Eisessig in hellgelben Blättchen, die bei 178° bis 180° schmelzen.

Diäthylxanthopurpurin, $C_{14}H_6(C_2H_5O)_2O_2$.

Mol.-Gew. 296.

Man erhält es wie die Methylverbindung. Es bildet etwas dunklere Nadeln, welche in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind. Es schmilzt bei 170°.

Purpuroxanthincarbonsäure, $C_{15}H_8O_6$.

Mol.-Gew. 284.

Dieser Körper, welcher von Stenhouse im ostindischen Krapp gefunden und von ihm Munjistin genannt wurde, wurde von Schunk und Römer bei einer Untersuchung des Purpurins gefunden. Indem sie nämlich eine Thonerdeverbindung des Purpurins aus Wasser krystallisirten, fanden sie, dass ein Theil derselben durch verdünnte Salzsäure gar nicht oder wenig zersetzt würde, erst beim Kochen mit concentrirter Säure gelang die Zersetzung und wurde eine kleine Menge einer orangefarbenen Substanz erhalten. Da die Thonerdeverbindung des Purpurins selbst durch verdünnte Salzsäure erst beim Kochen zersetzt wird, so durfte angenommen werden, dass noch ein Theil der neuen Substanz beim Purpurin sein konnte. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol wurde in der That der neue Körper in den Mutterlaugen gefunden. Zu seiner Darstellung wurden deshalb die Mutterlaugen verdampft und der Rückstand mit kochendem Wasser behandelt. Hierin ist die Purpuroxanthincarbonsäure bei Weitem leichter löslich als Alizarin, Purpurin und selbst Xanthopurpurin. Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zu der wässerigen Lösung lässt einen orangefarbenen voluminösen Niederschlag fallen. Zur Entfernung etwa beigemengten Xanthopurpurins und der in Barytwasser schwer löslichen Substanzen wird derselbe mit Barytwasser gekocht, bis nichts mehr davon aufgenommen wird, das unlösliche Barytsalz der Purpuroxanthincarbonsäure durch Salzsäure zersetzt und die freie Säure zunächst aus Alkohol umkrystallisirt. In den Mutterlaugen bleiben die geringen Mengen des durch die Behandlung mit Wasser gleichzeitig in Lösung gegangenen Alizarins und Purpurins.

Nach nun folgendem zwei- bis dreimaligen Umkrystallisiren aus Eisessig hat die Substanz einen constanten Schmelzpunkt erreicht.

Die oben erwähnte, aus der schwer zersetzbaren Thonerdeverbindung erhaltene Substanz hat nach ähnlichem Reinigungsverfahren denselben Schmelzpunkt. Die Gewinnung auf diesem Wege erscheint daher einfacher, die Schwierigkeit ist jedoch, den Punkt bei der Behandlung des Thonerdelacks mit Säuren zu treffen, wo der Purpurinlack zersetzt und der der Purpuroxanthincarbonsäure noch nicht zersetzt wird.

Plath empfiehlt zur Darstellung der Purpuroxanthincarbonsäure folgende Methode. Rohpurpurin wird in Eisessig vertheilt, einige Tropfen rauchende Salpetersäure zugesetzt und zum Kochen erhitzt. Hierbei tritt, während sich Alles zu einer dunkelrothen Flüssigkeit löst, schwache Gasentwickelung ein. Die langsam erkaltete Lösung lässt auf Zusatz von Wasser Purpuroxanthincarbonsäure fallen, die durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt wird.

Die Purpuroxanthincarbonsäure scheint sich erst bei der oxydirenden Wirkung zu bilden; Pseudopurpurin auf die eben angegebene Art behandelt, liefert sie ebenfalls.

Nach Hammerschlag ist die Muttersubstanz der Purpuroxanthincarbonsäure ein Methylanthracen, in welchem die Methylgruppe benachbart zu einem der Kohlenstoffatome der C_2O_2-Gruppe steht.

Der Schmelzpnnkt liegt bei 231°. Bei 232° bis 233° zerfällt die Purpuroxanthincarbonsäure geradeauf in Kohlensäure und Xanthopurpurin. Kochender, wasserhaltiger Alkohol löst sie leicht mit gelber Farbe. Beim Erkalten krystallisiren gewöhnlich gelbe, goldglänzende Nadeln, die beim Liegen an der Luft allmälig, beim Erhitzen auf 50° schnell Wasser und ihren Glanz verlieren. Zuweilen, besonders aus concentrirten Lösungen, erhält man lebhaft goldglänzende Blättchen, die wasserfrei sind und auch beim Erhitzen ihren Glanz behalten.

In kochendem Eisessig ist sie leicht löslich, schwer in kaltem. Die Krystalle sind gewöhnlich die oben beschriebenen goldglänzenden Blättchen, bei sehr langsamem Krystallisiren erhält man aber regelmässig ausgebildete, gelbe, durchsichtige Tetraëder, die beim Trocknen opac werden.

Die Lösung in Eisessig zeigt grüne Fluorescenz, in kochendem Wasser ist sie etwas löslicher als Purpurin und fällt beim Erkalten krystallinisch aus. Sie löst sich in Benzol, Chloroform und Aether und krystallisirt aus letzterem in gelben Nadeln. In Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe. Die Lösung zeigt keine Absorptionsbänder, nur eine Verdunkelung im Blau. In Alkali löst sie sich mit einer Farbe, die zwischen der des Purpurins und des Xanthopurpurins steht. Beim Erhitzen mit starker Kalilauge bildet sich Purpurin. In Ammoniak löst sie sich mit derselben Farbe wie in Kali, in Natriumcarbonat ist sie mit gelber Farbe löslich. Die Baryt- und Kalksalze sind carmoisinroth und unlöslich in Waser. In kochender Alaunlösung löst sie sich mit intensiv orangegelber Farbe und fällt beim Erkalten zum Theil wieder aus. Die Lösung zeigt keine Absorptionsbänder, sondern nur eine Verdunkelung im Blau. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen orangegelben Niederschlag, welcher in Alkohol und überschüssigem Bleiacetat ganz unlöslich ist. Concentrirte kochende Eisenchloridlösung nimmt die Substanz mit rothbrauner Farbe auf, ebenso Eisenpernitrat. Thonerdebeizen werden orangefarben, Eisenbeizen braun gefärbt, das Weiss wird nicht verändert. Beim Seifen verschwinden die Farben.

In fast allen Eigenschaften scheint die Purpuroxanthincarbonsäure mit dem ε-Purpurin Rosenstiehl's übereinzustimmen und darf wohl als identisch mit demselben angenommen werden.

Chinizarin, $C_{14}H_8O_4$.(1.4).

Mol.-Gew. 240.

Diese Substanz wurde zuerst von Grimm nach der von Baeyer angegebenen Methode der Einwirkung von Phtalsäure auf Phenole, hier bei Gegenwart von Schwefelsäure erhalten. Wenn die Schmelze auf 130° bis 140° erhitzt wird, so bilden sich zwei Körper, ein Phtaleïn, ähnlich dem Phenolphtaleïn und Chinizarin. Um letzteres rein darzustellen, wird die Schmelze zuerst mit kochendem Wasser und dann mit absolutem Alkohol extrahirt und der letztere Auszug mit Wasser gefällt. Oder die Schmelze wird mit Benzol vom Siedepunkte 110° bis 120° behandelt, worin sich das Chinizarin leicht, das Phtaleïn schwer löst. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether wird es gereinigt. Nicht nur Hydrochinon, sondern alle Substanzen, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure Hydrochinon geben, liefern Chinizarin. So verhält sich z. B. die Chinasäure, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure α-Hydrochinonsulfosäure giebt, ferner die Thiochronsäure, aus welcher Gräbe zuerst die β-Hydrochinonsulfosäure darstellte. Es ist bemerkenswerth, dass diese beiden isomeren Sulfosäuren dasselbe Chinizarin liefern, und kann das nur dadurch erklärt werden, dass beim Behandeln derselben mit Phtalsäure und Schwefelsäure eine intermoleculare Umsetzung stattfindet. Es bildet sich auch aus Purpurin, wenn dieses auf 300° erhitzt wird.

Baeyer und Caro erhielten Chinizarin durch Erhitzen von Parachlorphenol (Siedep. 218°) mit Schwefelsäure und Phtalsäure.

Das Chinizarin krystallisirt aus Aether in orangenen Blättern, aus Benzol und Alkohol aber in tiefrothen Nadeln. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser in gelbrothen Flocken gefällt, welche beim Erhitzen auf 100° bis 110° dunkelroth und krystallinisch werden. Die Lösungen in Aether sind ausgezeichnet durch eine grüngelbe Fluorescenz. Die ätherische Lösung erscheint braungelb im durchfallenden Lichte; die Lösung in Schwefelsäure besitzt eine eigenthümliche violette Farbe, welche beim Verdünnen in eine schwachzwiebelrothe übergeht.

Beim Erhitzen sublimirt das Chinizarin in helleren oder dunkleren Nadeln oder verzweigten Krystallen, welche dem Alizarin ähneln, während eine glänzende Kohle zurückbleibt. Der Schmelzpunkt des sublimirten Körpers liegt bei 194° bis 195°, die aus Alkohol erhaltenen Krystalle schmelzen bei 192° bis 193°.

Mit Alkalien giebt das Chinizarin eine blaue Lösung, die ammoniakalische Lösung ist violett; dieselbe Farbe besitzt die Lösung in kohlensauren Alkalien. Mit Baryt bildet der Farbstoff eine violettblaue Verbindung, Thonerde liefert einen rothvioletten Lack, die Magnesiumver-

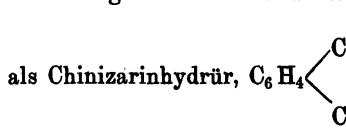
bindung ist tief blauviolett. Die schwachalkalische Lösung wird durch Eisensalze braun, durch Bleizucker schmutzigroth gefällt.

Wenn die alkoholische Lösung einige Zeit an der Luft stehen gelassen wird, entfärbt sie sich nach und nach, während sich gleichzeitig ein tief blauvioletter, manchmal schwarzer Niederschlag abscheidet, welcher sich in Alkohol wieder mit blauer Farbe löst. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird die alkalische Lösung entfärbt, bei Zutritt der Luft aber tritt die ursprüngliche Farbe wieder ein.

Das Chinizarin verhält sich Thonerde- und Eisenbeizen gegenüber verschieden vom Alizarin, es färbt nur schwierig an und giebt andere Farben. Thonerdebeizen färbt es bläulich-rosa, Eisenbeizen schiefergrau. Ein Gemisch beider — die Beize für Alizarinbraun — färbt es ziemlich lebhaft violett, doch kommt diese Färbung nicht dem mit Alizarin zu erzielenden Violett gleich.

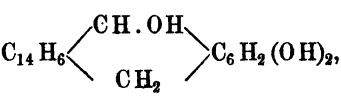
Die ätherische und schwefelsaure Lösung des Chinizarins zeigt einige charakteristische Absorptionsbänder.

Die Acetylverbindung schmilzt bei 200°.

Kocht man Chinizarin am aufsteigenden Kühler mit schwacher Jodwasserstoffsäure und Phosphor kurze Zeit, so erhält man je nach der Concentration zwei Reductionsproducte. Das eine krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln und ist dadurch, dass es sich in Alkali mit gelber Farbe löst, welche Lösung an der Luft durch Rückbildung von Chinizarin blau wird, als Chinizarinhydrür,  , charakterisirt.

Diese Reductionsstufe lässt sich auch leicht durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf Chinizarin erhalten. Ihre alkalische Lösung fluorescirt; sie bildet ein unlösliches gelbes Barytsalz.

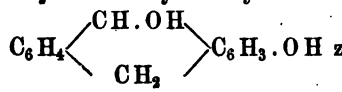
Ein dem Vorstehenden in allen Eigenschaften sehr ähnliches Product entsteht bei etwas längerer Dauer der Reaction. Es ist eine dem Anthranol vergleichbare Reductionsstufe,



welche man als Chinizarol bezeichnen kann.

Kocht man Chinizarin ungefähr eine Stunde mit Jodwasserstoffsäure vom specif. Gew. 1,8 und überschüssigem Phosphor, so entsteht als Endproduct eine braune harzige Masse. Nach Entfernung der Jodwasserstoffsäure wird die Substanz zunächst durch Lösen in Alkohol von dem meist in der rothen Modification befindlichen Phosphor getrennt und das alkoholische Filtrat fast zur Trockne gebracht. Hierauf wird es mit starkem wässerigen Kali versetzt, wobei es zu einem Krystallbrei er-

starrt, den man auf Thonplatten absaugt. Die grünlich gelbe Masse wird in verdünntem Alkali gelöst, filtrirt und die Substanz aus der alkalischen Lösung mit Säure gefällt. Verwandelt man nun diese Fällung von Neuem in das Kalisalz, so erhält man die Alkaliverbindung in schönen gelben Nadeln krystallisirt. Aus ihr wird durch Säurezusatz die alkalifreie Substanz erhalten. Man krystallisirt dieselbe noch aus Alkohol um, wobei man sie in hübschen weissgelben rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 99° erhält. Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und Eisessig ziemlich leicht löslich und ertheilt diesen Lösungen eine starke grüngelbe Fluorescenz, welche den Reductionsproducten des Chinizarins eigen ist. Da, wie Liebermann gezeigt hat, dieser Körper bei der Oxydation Erythrooxyanthrachinon liefert, so kommt ihm die Formel



zu.

Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung weit flüchtiger, als irgend eine andere der bekannten Anthracenverbindungen. Man kann auch diese Eigenschaft zur Reinigung benutzen, da aber die Flüchtigkeit nicht allzugross ist, empfiehlt sich der obige Weg mehr. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchloridlösung grün gefärbt, das schon erwähnte Alkalisalz krystallisirt nur bei Ueberschuss von Alkali; durch Wasser, Alkohol oder Kohlensäure wird es in seine Componenten zersetzt. Genügend rein wird es erhalten, wenn man das frisch bereitete Salz schnell auf Thonplatten absaugt und unter der Luftpumpe trocknet. Essigsaures Kupfer und essigsaures Blei fällt das Oxyanthrol in citronengelben Flocken. Die des Bleisalzes bestehen aus mikroskopischen Nadeln von der Zusammensetzung $(C_{14}H_{10}O_2)_2Pb$. Eine Acetylverbindung entsteht durch Erhitzen des Oxyanthrols mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf 150°. Die abgesaugte dunkle Krystallmasse wird durch Lösen in Benzol, Fällen eines unreinen Theils durch Ligroïn und Verdunsten des Filtrats in hellgelben mikroskopischen Krystallwärzchen erhalten, sie schmilzt bei 136° bis 138° und ist das Monoacetylderivat $C_{14}H_{10}\begin{cases}OH\\O\,C_2H_3O.\end{cases}$

Während ein Ammoniaksalz des Oxyanthrols auf keine Weise erhalten werden kann, tritt letztere Verbindung mit grosser Leichtigkeit mit Aethylamin in Reaction; starke wässerige oder alkoholische Aethylaminlösungen reagiren schon in der Kälte, schwächere (20 Proc.) beim Kochen. Die neue Verbindung bildet schöne seidenglänzende, citronengelbe Nadeln. Sie werden weder durch Alkohol oder durch Wasser, noch durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. Aus Alkohol lassen sie sich unzersetzt umkrystallisiren. Die Verbindung hat die Formel $C_{16}H_{17}NO$ und entsteht nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{12}O_2 + NH_2C_2H_5 = C_{14}H_{10}\begin{cases}OH\\NH.C_2H_5\end{cases} + H_2O.$$

Sie schmilzt bei 162° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Alkalien verändern sie nicht in der Kälte, beim Kochen entweicht Aethylamin. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe, Wasser fällt sie allmälig aus dieser Lösung. Sie hat die Eigenschaften einer schwachen Base, indem sie auch von verdünnter Salzsäure gelöst wird.

Durch Oxydation des Oxyanthrols in essigsaurer Lösung mit Braunstein und Schwefelsäure nimmt die Lösung schnell eine dunkelorange Farbe an. Filtrirt man und versetzt die kochende Lösung mit etwas Wasser, so scheidet sich die neue Verbindung in orangegelben Nädelchen ab, die bei 191° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_3$ haben; es findet also neben der Wasserstoffabspaltung noch eine Sauerstoffaufnahme nach der Formel: $C_{14}H_{12}O_2 + O_3 = C_{14}H_8O_3 + 2H_2O$ statt.

Methylchinizarin, $C_{15}H_{10}O_4$.

Mol.-Gew. 254.

Es wurde von R. Nietzki aus Hydrotoluchinon und Phtalsäureanhydrid dargestellt. Wird das Gemisch von 1 Mol. Toluhydrochinon und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure erhitzt, so färbt sich dasselbe bald tief roth. Auf Zusatz von Wasser fällt eine braune Substanz aus, die, wiederholt mit Wasser ausgekocht, getrocknet und mit heissem Benzol ausgezogen, demselben eine lebhaft rothe Farbe ertheilt. Beim Verdampfen hinterbleibt eine braunrothe, grünschillernde Krystallmasse. Der in Benzol unlösliche Antheil bildet nach dem Trocknen ein fast schwarzes Pulver, welches, in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, von Alkalilauge mit schwarzvioletter Farbe gelöst wird.

Die besten Verhältnisse zur Darstellung des rothen Körpers (Methylchinizarin) sind, die acht- bis zehnfache Menge des Hydrochinons an Schwefelsäure und das Gemisch während zwei bis drei Stunden einer sehr allmälig von 130° bis 150° steigenden Temperatur auszusetzen.

Das Methylchinizarin krystallisirt aus mit Wasser versetztem Alkohol in langen hornförmig gekrümmten Nadeln, welche oft die Flüssigkeit gallertartig gestehen machen. Nach dem Trocknen zeigen sie eine dunklerrothe Farbe und grünlichen Flächenschimmer.

Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt der Körper theilweise unzersetzt als zinnoberrothe wollige Nadeln, ähnlich krystallinischem Quecksilberjodid.

Der Schmelzpunkt des Methylchinizarins liegt bei 160°. In seinen Eigenschaften gleicht es sehr dem Chinizarin, ist aber in den meisten Lösungsmitteln viel leichter löslich, als letzteres, auch fluoresciren die Lösungen mit einem mehr gelblichen Stich, als die des Chinizarins.

Mit Essigsäureanhydrid gekocht giebt es ein in hellgelben, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Acetylderivat vom Schmelzpunkt 185°, welches schon von kalter Natronlauge zersetzt wird.

Mit Zinkstaub destillirt liefert es Methylanthracen.

Im Vorhergehenden sind diejenigen Dioxyanthrachinonderivate beschrieben worden, welche die beiden Hydroxyle in einem Benzolkern enthielten. Dieselben zeichneten sich dadurch aus, dass sie meistentheils wirkliche Farbstoffe waren. Im Folgenden soll nun die zweite Gruppe der Dioxyanthrachinone beschrieben werden. Diese Dioxyanthrachinone stehen in naher Beziehung zum Monooxyanthrachinon, sie sind, wie dieses, diejenigen Producte, welche durch directe Substitution des Schwefelsäurerestes durch Hydroxyl entstehen. Durch weiteres Schmelzen mit Alkali gehen sie in Trioxyanthrachinon über und unterscheiden sich hierdurch wesentlich von jenen Dioxyanthrachinonen, welche die Hydroxyle in demselben Kern enthalten und durch schmelzendes Alkali entweder in Hydroverbindungen übergeführt oder vollständig zerstört werden.

Keines dieser Dioxyanthrachinone färbt Beizen an. Ueber die Stellung der Hydroxyle ist nur soviel bekannt, dass sie auf beide Benzolringe vertheilt sind und selbst die Synthese der Anthraflavinsäure, Isoanthraflavinsäure und des Metobenzdioxyanthrachinons hat keinen Aufschluss über die Stellung der Hydroxyle gegeben, da sich alle drei Körper bei der Behandlung der Metaoxybenzoësäure mit Schwefelsäure neben einander bilden.

Anthraflavinsäure, $C_{14}H_8O_4$.

Mol.-Gew. 240.

Diese Verbindung wurde zuerst von Schunk im künstlichen Alizarin gefunden. In seiner ersten Veröffentlichung gab Schunk dieser Verbindung die Formel $C_{15}H_{10}O_4$, welche jedoch schon deshalb sehr unwahrscheinlich war, dass sie in keiner Verwandtschaft zum Anthracen und Alizarin stand. Gräbe u. Liebermann beanstandeten deshalb diese Formel und erklärten die Anthraflavinsäure für identisch mit Monooxyanthrachinon. Perkin und ebenfalls Auerbach zeigten die Unrichtigkeit der letzteren Annahme, fanden aber gleichzeitig, dass die Anthraflavinsäure eine neue Verbindung und isomer mit dem Alizarin sei. Schunk, welcher sie als Methylalizarin betrachtete, fand, indem er Methylalizarin darstellte und die Eigenschaften desselben mit denjenigen der Anthraflavinsäure verglich, dass seine Annahme irrig war.

Die Anthraflavinsäure bildet sich beim Schmelzen der α-Athrachinondisulfosäure mit Alkali bei niederer Temperatur und bei Gegenwart von viel Wasser. Die Schmelze, welche gleichzeitig α-Oxyanthrachinonsulfosäure und Flavopurpurin enthält, wird mit Kalk gekocht, filtrirt

und die rothbraune Lösung mit Salzsäure gefällt. Es scheiden sich hierdurch gelbe Flocken ab, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

Die Anthraflavinsäure kann auch aus dem sogenannten Gelb-Alizarin des Handels durch Kochen mit Kalk in geringen Quantitäten erhalten werden, doch ist ihre Trennung von der gleichzeitig vorhandenen Isoanthraflavinsäure schwierig. Von Rosenstiehl ist sie synthetisch aus Metaoxybenzoësäure durch Behandeln mit Schwefelsäure dargestellt worden.

Die Anthraflavinsäure ist hellgelb; sie krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, welche kein Krystallwasser besitzen. Oftmals, und namentlich bei den ersten Krystallisationen aus Alkohol, erhält man gelbe Blättchen, welche jedoch beim Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel immer in gelben Nadeln erhalten werden. In Eisessig löst sie sich weniger als in Alkohol; in Benzol, Chloroform und Aether ist sie fast unlöslich, concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe. In kaltem Barytwasser ist sie unlöslich; kaltes Kalkwasser löst sie wenig, heisses Kalkwasser reichlicher. Aus der wässerigen Lösung des Barytsalzes fällt Kohlensäure die freie Anthraflavinsäure aus, beim Kochen jedoch bildet sich wieder das ursprüngliche Barytsalz. Alkoholische Bleizuckerlösung löst die Anthraflavinsäure. Die Lösung in Alkali und alkalischen Erden ist röthlich gelb. Sie sublimirt in glänzenden gelben Nadeln oder Blättchen und färbt gebeizte Zeuge nicht an, ihr Schmelzpunkt liegt bei etwa 330°.

Anthraflavinbarium, $C_{14}H_6BaO_4 + 2aq.$

Mol.-Gew. 411.

Diese Verbindung wird erhalten durch Zersetzen des Kalisalzes der Anthraflavinsäure mit Barytsalzen oder durch Kochen der Anthraflavinsäure mit Bariumhydrat. Es ist sehr wenig löslich in Wasser und zersetzt sich beim Liegen an der Luft. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verliert es viel Wasser und wird blasser und schmutziger von Farbe. Beim Erhitzen auf 150° bis 180° verliert es sein Krystallwasser.

Tetrabromanthraflavinsäure, $C_{14}H_4Br_4O_4$.

Mol.-Gew. 556.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn Anthraflavinsäure in Alkohol gelöst und ein grosser Ueberschuss von Brom zugefügt wird. Sie ist fast unlöslich in allen bekannten Lösungsmitteln.

Diacetylanthraflavinsäure, $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$.

Mol.-Gew. 324.

Sie wurde von Perkin durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anthraflavinsäure erhalten, sie krystallisirt leicht und schmilzt bei 227°.

Dimethylanthraflavinsäure, $C_{14}H_6(CH_3)_2O_4$.

Mol.-Gew. 268.

Diese Verbindung entsteht beim Erhitzen von Anthraflavinsäure mit Natronlauge, Jodmethyl und Methylalkohol auf 120°. In wenigen Minuten ist die Einwirkung vollendet. Der gebildete Körper wird aus Alkohol umkrystallisirt und in langen glänzenden, schwachgelben Nadeln erhalten. Er schmilzt bei 247° bis 248°.

Diäthylanthraflavinsäure, $C_{14}H_6(C_2H_5)_2O_4$.

Mol.-Gew. 296.

Diese Verbindung entsteht auf dieselbe Art, wie die Methylverbindung durch Behandeln mit Jodäthyl. Sie ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, leichter in Eisessig und Benzol. In Schwefelsäure löst sie sich mit rother Farbe. Diese Lösung zeigt ein Absorptionsband zwischen Grün und Blau, der weitere Theil des Blaus ist verdunkelt. Sie schmilzt bei 232°. Beim Abkühlen, selbst wenn dasselbe schnell erfolgt, erhält man lange, prismatische Krystalle.

Isoanthraflavinsäure, $C_{14}H_8O_4$.

Mol.-Gew. 240.

Die Isoanthraflavinsäure entsteht aus der β-Anthrachinondisulfosäure beim Schmelzen mit Alkali und begleitet ferner die Anthraflavinsäure, wenn dieselbe aus Metaoxybenzoësäure dargestellt wird.

Um sie aus dem gelben Alizarin des Handels (welches sie jedoch nur spurweise enthält) darzustellen, kocht man dasselbe mit Kalkwasser, filtrirt und zersetzt das Filtrat mit Salzsäure. Der Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und schliesslich mit kaltem Barytwasser behandelt, worin sich die Isoanthraflavinsäure löst. Durch Versetzen dieser Lösung mit Salzsäure setzt man die Isoanthraflavinsäure wieder in Freiheit und erhält sie durch Umkrystallisiren aus wäs-

serigem Alkohol in langen gelben Nadeln, welche Krystallwasser besitzen.

Sie schmilzt bei 330° und ist in Eisessig weniger löslich als in Alkohol; in Benzol, Chloroform und Aether ist sie fast unlöslich, Schwefelsäure löst sie mit tiefrother Farbe. Kaltes Baryt- oder Kalkwasser, ebenso alkoholische Bleizuckerlösung lösen sie leicht. Wird die Lösung in kaltem Barytwasser mit Kohlensäure behandelt, so scheidet sich freie Isoanthraflavinsäure aus, beim Kochen jedoch bildet sich wieder das ursprüngliche Barytsalz. Die Lösungen in Alkali und alkalischen Erden sind tiefroth gefärbt. Sie sublimirt in glänzenden gelben Nadeln und färbt gebeizte Zeuge nicht an.

Isoanthraflavinbarium, $C_{14}H_6BaO_4$.

Mol.-Gew. 375.

Dieses Salz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt schwierig in dunkelrothen, glänzenden Nadeln. Beim Liegen an der Luft zersetzt es sich nach und nach. Beim Trocknen bei 150° wird es wasserfrei.

Tetrabromisoanthraflavinsäure, $C_{14}H_4Br_4O_4$.

Mol.-Gew. 556.

Diese Verbindung entsteht, wenn Isoanthraflavinsäure in Alkohol gelöst und Brom tropfenweise zugegeben wird. Nach wenigen Minuten gesteht die Lösung zu einem Brei gelber Nadeln, welche in Alkohol wenig löslich, leichter löslich in Eisessig sind.

Diacetylisoanthraflavinsäure, $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$.

Mol.-Gew. 324.

Sie bildet sich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Isoanthraflavinsäure bei 160° bis 180° und ist wenig löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Aus dem ersten Lösungsmittel erhält man sie in blassgelben mikroskopischen Krystallen. Sie erweichen bei 175° und schmelzen bei 195°. Beim Erhitzen mit alkalischer Kalilösung wird die Acetylgruppe abgespalten.

Diäthylisoanthraflavinsäure, $C_{14}H_6(C_2H_5)_2O_4$.

Mol.-Gew. 296.

Um diese Verbindung zu erhalten, wird Isoanthraflavinsäure mit Jodäthyl, Natronlauge und wenig Alkohol auf 120° erhitzt. Die Ein-

wirkung ist in wenigen Stunden vollendet und man erhält einen Körper, welcher in Natronlauge unlöslich ist, durch Umkrystallisiren aus Alkohol aber in langen, blassgelben, glänzenden Nadeln erhalten wird. Sie ist ganz unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, leichter in Eisessig und Benzol. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit rothvioletter Farbe, und diese Lösung zeigt zwei undeutlich entwickelte Absorptionsbänder im Grün und Gelb. Bei stärkerer Concentration erscheint noch ein Absorptionsband im Blau. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 193° bis 194°.

Metabenzdioxyanthrachinon, $C_{14}H_8O_4$.

Mol.-Gew. 240.

Dieses Isomere des Alizarins bildet sich neben Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure beim Behandeln von Metaoxybenzoësäure mit Schwefelsäure und lässt sich von den ersteren durch Behandeln mit Benzol trennen, worin es löslich ist, während Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure ungelöst zurückbleiben.

Der Schmelzpunkt liegt bei 291° bis 293°. In Kalilauge löst es sich mit rein gelber Farbe und ist leicht löslich in Eisessig; aus wasserhaltigem Alkohol krystallisirt es wasserfrei. Das Kalksalz ist fast unlöslich in Wasser. In Wasser ist das Metabenzdioxyanthrachinon unlöslich, leicht löslich dagegen in Benzol, Aether und Chloroform mit gelber Farbe; diese Lösungen zeigen keine Absorptionsbänder, sondern nur eine Verdunkelung im Blau. Schwefelkohlenstoff löst es nicht, Schwefelsäure aber mit braungelber, kohlensaures Natron und Ammoniak mit tiefgelber Farbe. Die frischgefällte Substanz mit kochendem Barytwasser übergossen, löst sich darin mit rothgelber Farbe auf und giebt beim Erkalten lange, glänzende, wasserhaltige, rothe Nadeln. Werden dieselben erwärmt, so verlieren sie ihr Krystallwasser und lösen sich dann fast nicht mehr in Wasser auf. Das Kalksalz ist fast unlöslich in Wasser, die Blei- und Kupfersalze sind in Alkohol löslich, der Alaunlack ist wenig löslich in Wasser. Von Chlorkalk wird es nicht angegriffen, Beizen färbt es nicht an. Es lässt sich, fast ohne Kohle zu hinterlassen, sublimiren. Beim Erhitzen mit Natronlauge, oder selbst schon beim Eindampfen einer alkalischen Lösung bildet sich Isopurpurin.

Diacetylmetabenzdioxyanthrachinon, $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$.

Mol.-Gew. 324.

Diese Verbindung entsteht beim Erhitzen von Metabenzdioxyanthrachinon mit Essiganhydrid auf 160° bis 180°. Sie krystallisirt aus Essigsäure in gelben, langen, büschelförmigen Nadeln, die sich nach län-

gerem Stehen zu derben, rhombischen Krystallen vereinigen. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 199°, wobei Gasentwickelung eintritt. In kalter Kalilauge, Ammoniak und kohlensaurer Natronlösung ist die Verbindung unlöslich.

Anthrarufin, $C_{14}H_8O_4$.

Mol.-Gew. 240.

Dieser Körper wurde von Schunk und Römer bei der Behandlung der Metaoxybenzoësäure mit Schwefelsäure erhalten. Lässt man Schwefelsäure auf Oxybenzoësäure im offenen Kolben einwirken, so setzt sich im Hals desselben ein aus gelben Nadeln bestehendes Sublimat ab, das sich beim Ausgiessen der Schwefelsäure mit prachtvoller rother Farbe löst. Es ist in Barytwasser unlöslich und kann leicht, nachdem man das Reactionsproduct der Schwefelsäure auf Metaoxybenzoësäure mit Barytwasser behandelt hat, aus dem ungelösten Antheil durch Sublimation erhalten werden. Erhitzt man das im Barytwasser ungelöst gebliebene schwarze Pulver auf 120° bis 130°, so erhält man leicht die ganze Menge des Anthrarufins als Sublimat. Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man es vollständig rein.

Es bildet sich auch, wenn Anthrarufol in die Acetylverbindung verwandelt und diese mit Chromsäure oxydirt wird. Durch Verseifen der Acetylverbindung mit Alkali wird das Anthrarufinkali erhalten.

Das Anthrarufin schmilzt bei 280°, ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol mit gelber Farbe und krystallisirt hieraus in gelben, regelmässigen Tafeln, die eine bedeutende Iridiscenz zeigen. In Eisessig ist es schwer löslich, die daraus erhaltenen Krystalle sind in dünner Schicht gelb, in dicker rothgelb, besitzen einen bedeutenden Glanz und zeigen stets eine charakteristisch sägeförmige Gestalt. Die Lösung zeigt schwachgrüne Fluorescenz. In Benzol ist es ziemlich reichlich, in Aether und Schwefelkohlenstoff wenig löslich. In Chloroform löst es sich mit gelber Farbe und liefert diese Lösung sehr regelmässige Prismen. Alle diese Lösungen zeigen keine Absorptionsbänder, sondern nur Verdunkelungen in den klaren Theilen des Spectrums.

Es ist löslich in concentrirter Schwefelsäure und erscheinen stärkere Lösungen im durchfallenden Lichte kirschroth, im auffallenden Lichte dagegen zeigen sie eine starke, kermesfarbene Fluorescenz, während verdünnte Lösungen dann eine prächtig carmoisinrothe Färbung annehmen. Sehr verdünnte Lösungen zeigen zwei äusserst scharfe Absorptionsbänder und ein schwächeres drittes. Ein Theil Anthrarufin in zehntausend Theilen Schwefelsäure giebt eine kirschrothe Lösung, ein Theil in einer Million Theilen Schwefelsäure giebt noch eine stark carmoisinrothe Lösung und ein Theil in zehn Millionen Theilen Schwefelsäure zeigt noch deutlich in zolldicker Schicht die carmoisinrothe Fär-

bung. Die Absorptionsbänder sind noch zu sehen, wenn die Lösung fast wasserhell erscheint.

Spuren von Salpetersäure oder salpetriger Säure verwandeln die carmoisinrothe Lösung in Schwefelsäure in eine intensiv gelbe, welche keine Absorptionsbänder mehr zeigt. Ueberhaupt ist es nöthig, um Anthrarufin aus Metaoxybenzoësäure darzustellen, eine reine Schwefelsäure anzuwenden.

In Kalilauge löst es sich mit olivengrüner Farbe, Salzsäure fällt es als orangefarbenen Niederschlag. In kohlensaurem Natron ist es fast unlöslich, ebenso in Ammoniak selbst beim Kochen. Die Baryt- und Kalklacke sind carminroth und unlöslich in Wasser. Alkoholisches Bleiacetat bildet keinen Niederschlag, alkoholisches Kupferacetat dagegen eine braunrothe Färbung. Chlorkalk greift es nicht an, Thonerde und Eisenbeizen färbt es nicht, mit Salpetersäure liefert es ein Nitroproduct. Die Lösung in Kalilauge wird beim Kochen mit Zinkstaub in eine grüne, stark fluorescirende verwandelt.

Wird Anthrarufin mit Kalilauge gekocht, so scheidet sich bei einer bestimmten Concentration ein braunrothes Kalisalz als Nadeln ab. Dampft man weiter ein, so bildet sich ein indigblaues Salz, welches auf Zusatz von Wasser wieder in die braunrothe Modification übergeht. Erhitzt man endlich bis zum Schmelzen, so erhält man eine dunkelblaue, stark metallglänzende Masse, die sich in Wasser mit blauvioletter Farbe löst. Nach Entfernung des unveränderten Anthrarufins und nach Zusatz von Salzsäure und Sublimiren erhält man kleine, rothe Nadeln, welche jedenfalls das dem Anthrarufin entsprechende Trioxyanthrachinon darstellen.

Letzteres löst sich in Kalilauge mit indigblauer Farbe, in Schwefelsäure mit violetter Farbe; alkoholisches Bleiacetat giebt einen blauvioletten Niederschlag, alkoholisches Kupferacetat eine blaue Lösung.

Mit rauchender Salpetersäure gekocht liefert das Anthrarufin ein Nitroproduct, welches der Chrysaminsäure sehr ähnlich ist. Es ist aber in rauchender Salpetersäure weniger löslich und krystallisirt daraus in gelben, kleinen Blättchen, welche unter dem Mikroskop sehr scharf die Form rhombischer Platten ohne die Abstumpfungsflächen zeigen, welche für Chrysamminsäure charakteristisch sind. Auch die Salze gleichen den chrysamminsauren sehr, haben aber verschiedenen Wassergehalt. So krystallisirt das Kalisalz mit $1\,H_2O$, das Natronsalz mit $4\,H_2O$ und das Magnesiumsalz mit $6\,H_2O$.

Diacetylanthrarufin, $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$.

Mol.-Gew. 324.

Es entsteht beim Erhitzen von Anthrarufin mit Essigsäureanhydrid auf 200° C., entsteht aber auch aus Diacetylanthrarufol beim Oxydiren mit Chromsäure und Eisessig nach folgender Gleichung:

$$C_{14}H_8(O.C_2H_3O)_2 + O_3 = C_{14}H_6O_2(O.C_2H_3O)_2 + H_2O.$$

Die Reduction der Chromsäure geht sehr schnell vor sich, auf mässigen Wasserzusatz scheidet sich das Diacetylanthrarufin als gelbes Pulver ab.

Die Acetylverbindung ist schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Eisessig und schmilzt bei 245°C. Beim Schmelzen findet reichliche Gasentwickelung statt. Concentrirte Schwefelsäure löst die Acetylverbindung mit derselben prachtvollen Farbe wie das Anthrarufin selbst.

Chrysazin, $C_{14}H_8O_4$.

Mol.-Gew. 240.

Dieser Körper wurde von Liebermann und Giessel aus Hydrochrysamid erhalten. Eine schwefelsaure Lösung des Hydrochrysamids wird mit Wasser gemischt, bis die Lösung eine teigförmige Beschaffenheit annimmt, hierauf mit Eis gekühlt und ein Strom von salpetriger Säure durchgeleitet, bis die Paste dünnflüssig und kirschroth wird und bis salpetrige Dämpfe unabsorbirt entweichen. Die Masse wird dann unter fortwährendem Umrühren in gut gekühlten Alkohol gegossen und der braunrothe Niederschlag der Diazoverbindung schnell durch Filtration getrennt. Hierauf wird derselbe mit Alkohol auf 60° erhitzt, bis Stickstoff und Aldehyd entweichen und, nachdem die Reaction beendet ist, noch einige Zeit gekocht. Eine beträchtliche Menge in Alkohol unlöslicher stickstoffhaltiger Substanz wird durch Filtration entfernt, das alkoholische Filtrat mit Wasser gefällt, mit Aether ausgeschüttelt, zur Trockne verdampft und aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirt.

Das Chrysazin entsteht ebenfalls beim Oxydiren des Acetylchrysazols und Verseifen der hierbei entstehenden Acetylverbindung.

Das Chrysazin krystallisirt aus Eisessig in rothbraunen, glänzenden Nadeln aus Alkohol in goldgelben Blättchen. Beide Formen sind jedoch identisch und können eine in die andere übergeführt werden. In Alkohol, Chloroform, Eisessig und Aether ist das Chrysazin leicht löslich, concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe. Es schmilzt bei 191°, löst sich in Alkali mit orangener Farbe, aber nur spurweise in kohlensauren Alkalien und Ammoniak. Kalk- und Barytsalze erzeugen rothe Niederschläge. Beizen färbt es nicht an. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert es Anthracen. Vom Chrysazin deriviren Chrysaminsäure (Tetranitrochrysazin) und Tetraamidochrysazin oder Hydrochrysamid.

Acetylchrysazin, $C_{14}H_6(O.C_2H_3O)_2O_2$.

Mol.-Gew. 324.

Es wird erhalten durch Erhitzen von Chrysazin mit Essigsäureanhydrid auf 170° und entsteht auch bei der Oxydation des Diacetylchrysazols mit Chromsäure und Eisessig. Man nimmt das ein- bis eineinhalbfache Gewicht Eisessig, darf aber nicht ganz zum Sieden erhitzen, weil sich sonst die Acetylgruppen zum Theil abspalten. Von Alkalien wird es in der Kälte weder gelöst noch gefärbt, beim Erhitzen damit tritt Zersetzung und Rückbildung von Chrysazin ein. Es krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Blättchen, ähnlich der Benzoësäure, kann sublimirt werden und schmilzt bei 227° bis 232°.

Tetranitrochrysazin oder Chrysamminsäure, $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$.

Mol.-Gew. 420.

Diese Verbindung wurde zuerst von Braconnot beim Behandeln von Aloë mit Salpetersäure erhalten und bildet sich auch nach Warren de la Rue und H. Müller, wenn Chrysophansäure mit Salpetersäure erhitzt wird. In neuerer Zeit wurde sie von Liebermann und Giessel durch Nitrirung von Chrysazin erhalten und einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. De la Rue und Müller befürworten die Verdoppelung der früher aufgestellten Formel $C_7H_2N_2O_6$ und betrachteten die Chrysamminsäure als Tetranitrochrysophansäure. Liebermann und Fischer bewiesen jedoch, dass die Chrysophansäure ein Derivat des Methylanthracens sei.

Die Chrysamminsäure muss nach Gräbe und Liebermann's Untersuchungen als Tetranitrodioxyanthrachinon, $C_{14}H_2(NO_2)_4(OH)_2O_2$, angesehen werden. Die beiden Wasserstoffatome der Hydroxyle können durch Metalle vertreten werden, wodurch Salze entstehen, welche von Schunk, Mulder, Stenhouse und Müller eingehend untersucht worden sind und welchen die allgemeine Formel $C_{14}H_2(NO_2)_4(OM)_2O_2$ zukommt. Diese Formel erklärt auch die Zusammensetzung des als Chrysammid bekannten Körpers, welcher durch die Einwirkung von Ammoniak auf Chrysamminsäure entsteht. Die Analysen von Schunk und Mulder stimmen gut mit der von Letzerem vorgeschlagenen Formel $C_{14}H_3N_4O_{11}$ (C = 6, O = 8) überein und können daher nicht in Uebereinstimmung gebracht werden mit der Annahme von nur 7 Atomen Kohlenstoff in der Chrysamminsäure. Gerhardt betrachtete deshalb die Verbindung als ein Gemisch von $C_7H_5N_4O_5 + C_7H_3N_4O_6$.

Den neueren Ansichten entsprechend ist die eben erwähnte Verbindung nicht als Chrysammid, sondern als das Ammoniumsalz des Amido-

tetranitrochrysazins, $C_{14}H_2(NO_2)_4(NH_2)OHO_2$, zu betrachten. Die Ammoniumverbindung bildet sich dieser Ansicht entsprechend nach folgender Gleichung:

$$C_{14}H_2(NO_2)_4\begin{cases}O_2\\OH\\OH\end{cases} + 2NH_3 = C_{14}H_2(NO_2)_4\begin{cases}O_2\\NH_2\\OH.NH_3\end{cases} + H_2O.$$

Diese Gleichung stimmt auch wirklich mit dem Betrag von Wasser überein, welcher beim Ueberleiten von Ammoniak über Chrysamminsäure erhalten wird und auch das Verhalten der entstehenden Verbindung wird durch diese Ansicht erklärlich. Während beim Behandeln mit starken Säuren Chrysamminsäure zurückgebildet wird, entsteht durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure ein Zwischenproduct, welches mehr Stickstoff als die Chrysamminsäure enthält und den Charakter einer Säure besitzt. Diese Verbindung ist jedenfalls freie Chrysammidsäure, $C_{14}H_2(NO_2)_4NH_2OHO_2$, welche schon von Schunk nicht völlig rein erhalten und als Amidochrysamminsäure beschrieben wurde. Wie dieser Chemiker beobachtete, entstehen die Salze dieser Säuren auch aus dem Ammoniaksalz beim Mischen mit den löslichen Salzen der betreffenden Metalle.

Zur Darstellung der Chrysamminsäure sind verschiedene Methoden angegeben worden. Nach Stenhouse und Müller erhält man die besten Resultate, wenn man die folgenden Angaben befolgt. Sechs Theile Salpetersäure vom specif. Gew. 1,36 werden in eine Retorte gebracht, welche mit Kühler versehen ist. Die Säure wird fast zum Sieden erhitzt und zwei Theile Socotrina-Aloë nach und nach in kleinen Stücken zugefügt. Zu Anfang darf nicht zu viel Aloë auf einmal eingetragen werden und ist ein zu starkes Erhitzen zu vermeiden. Wenn der grösste Theil der Aloë zugefügt worden ist, muss die Temperatur erhöht werden und die übergegangene Salpetersäure wieder in die Retorte zurückgegossen werden. Ist alle Aloë zugefügt, so wird noch 10 Stunden lang erhitzt, in der letzten Zeit aber das Destillat nicht mehr zurückgegossen, so dass schliesslich der Retorteninhalt die Hälfte des ursprünglich angewandten Volumens beträgt. Zu dem Rückstand werden nach und nach drei Theile frischer Salpetersäure hinzugefügt, die Digestion noch 6 bis 7 Stunden lang fortgesetzt und schliesslich die Säure abdestillirt. Der Inhalt der Retorte wird in etwa 4 Theile Wasser gegossen und gut umgerührt, wobei sich die gebildete Oxalsäure löst, während Pikrinsäure und Chrysophansäure ungelöst zurückbleiben. Die beiden letzteren werden wieder gesammelt, fast getrocknet und in einer Retorte mit einem Theil Salpetersäure vom specif. Gew. 1,45 sechs bis acht Stunden lang digerirt. Der Rückstand, bestehend aus Pikrinsäure, Aloëtinsäure und Chrysamminsäure, wird durch Decantation mit kochendem Wasser so lange gewaschen, bis die Waschwasser eine fleischrothe Farbe annehmen und alle Pikrinsäure entfernt ist. Der nun verbleibende Rückstand, bestehend aus Aloëtinsäure und Chrysamminsäure, wird getrock-

net aufs Neue in einer Retorte mit einem Theil starker Salpetersäure digerirt, das Product mit heissem Wasser gewaschen bis die Waschwasser fleischroth ablaufen, dann wenige Minuten mit 4 Theilen Wasser gekocht und filtrirt. Die letztere Operation wird drei- oder viermal wiederholt, bis das Filtrat hellroth anstatt purpurroth abläuft. Es wird nun mit kochendem Wasser, welchem ein kleiner Ueberschuss an Kreide zugefügt ist, extrahirt, wodurch der Inhalt des Gefässes eine tiefrothe oder purpurrothe Farbe annimmt. Beim Abkühlen scheiden sich an den Wandungen des Gefässes kleine Nadeln von chrysamminsaurem Kalk ab. Sie werden gesammelt und aus einer Mischung gleicher Theile Alkohol und Wasser umkrystallisirt. Das rohe Salz wird durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol und Wasser gereinigt. Die reine Chrysamminsäure wird aus der concentrirten Kalksalzlösung durch Zusatz eines geringen Ueberschusses von Salpetersäure erhalten. Beim Erkalten erhält man die freie Säure in ziemlich grossen, goldgelben Tafeln, welche dem Jodblei im Aussehen ähneln.

Chrysamminsäure bildet sich auch beim Behandeln von Chrysophansäure mit Salpetersäure.

Tilden schlägt folgende Methode zur Darstellung der Chrysamminsäure vor. Eine braune, aber nicht zu dunkle Art Barbados-Aloë wird mit 7 bis 8 Theilen kochendem Wasser, welchem ein wenig Salzsäure zugefügt ist, behandelt, die Flüssigkeit dann 24 Stunden stehen gelassen, decantirt und zur Syrupsconsistenz verdampft. Dieser Syrup wird für ein oder zwei Tage stehen gelassen, wodurch eine körnige, krystallinische Masse ausgeschieden wird, welche durch Pressen von der Mutterlauge getrennt wird. Man erhält so 20 bis 25 Proc. der angewandten Aloë an Krystallen, welche Tilden Barbaloïn nennt. Sie werden getrocknet, gepulvert und mit etwa sechs Theilen rauchender Salpetersäure gemischt, welchem Gemisch später noch Wasser zugefügt wird. Man erhält so gelbe Nadeln und entfernt die Salpetersäure durch Zusatz von essigsaurem Kali.

Die Chrysamminsäure bildet klinorhombische Krystalle, welche im durchfallenden Lichte goldgelb erscheinen. Diese Farbe wird durch das Dichroskop in ein Rothbraun und Gelbgrün zerlegt. Das reflectirte Licht ist ein brillantes blauweisses und besteht aus zwei rechtwinklig polarisirten Strahlen, von welchen der eine beständig blauweiss erscheint, während der andere beim Drehen des Analysators gelb, orange, röthlich blau und violett wird. Dieser Umstand kann zusammenhängen mit dem polychromen Charakter der Krystalle. Während die Hauptfarbe gelb ist, erscheinen einige Theile der Krystalle grüngelb, grün, blaugrün, röthlich gelb bis braunroth, ein Phänomen, welches seine Erklärung in der Verbindung durchfallender und zurückgeworfener Strahlen vom Inneren der Krystalle findet.

Die Chrysamminsäure hat einen bitteren Geschmack, ist wenig löslich in kaltem, reichlicher in heissem Wasser; die Lösung ist gelbroth

oder purpurroth, je nach dem Grade der Concentration; sie löst sich reichlicher in Weingeist und in Aether, ebenfalls in verdünnten Säuren und Salzlösungen.

Beim allmäligen Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich, bei schnellerem Erhitzen verpufft sie. Rauchende Salpetersäure verwandelt sie beim Erwärmen in Pikrinsäure; bei der Destillation mit Chlorkalk und Wasser oder beim Behandeln mit chlorsaurem Kali und Salzsäure bildet sich Chlorpikrin. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Hitze auf sie ein und bildet Chrysojodin, einen violetten Körper, unlöslich in Wasser.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich auf Zusatz von Wasser reine Chrysamminsäure als grünliches Pulver ab, welches Robiquet als ein Zersetzungsproduct ansah und Chrysammelit nannte. Beim Erhitzen mit schwefligsaurem Kali bildet sich Hydrochrysammid, wässerige Cyankalilösung verwandelt die Chrysamminsäure in Chrysocyamminsäure.

Die ammoniakalische Lösung der Chrysamminsäure wird durch schweflige Säure erst blau, dann braun gefärbt. Chlorzinn färbt die Lösung der Säure violett, beim Erhitzen der Lösung wird dieselbe blau. Wenn ein Ueberschuss des Zinnsalzes angewandt wird, schlägt sich hydrochrysamminsaures Zinn als tiefviolettes Pulver nieder, beim Erhitzen mit Salpetersäure jedoch wird Chrysamminsäure zurückgebildet.

Beim Kochen mit Kalilauge wird die Chrysamminsäure braun und auf Zusatz von Säuren wird Chrysatinsäure gefällt, $C_{12}H_5N_2O_{10}$ (Schunk) oder $C_{24}H_6N_3O_{12}$ (Mulder). Diese Säure ist etwas löslich in Wasser, wird aber durch Mineralsäuren wieder ausgeschieden; sie bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden in Wasser lösliche Salze, welche durch Silber- oder Bleisalze gefällt werden.

Ammoniak, entweder trocken oder in wässeriger Lösung, verbindet sich mit der Chrysamminsäure und liefert unter Wasseraustritt Chrysammidsäure, $C_{14}H_2(NO_2)_4(NH_2)(OH)O_2$.

Die Chrysamminsäure verbindet sich mit Basen und zersetzt kohlensaure und essigsaure Salze, manchmal sogar Chloride und Sulphate. Die Salze haben die Zusammensetzung $C_{14}H_2(NO_2)_4(MO)_2O_2$; sie sind gefärbt und meistens wenig löslich in Wasser. Die meisten krystallisiren in Nadeln oder Blättchen von goldgrünem, metallischem Glanze, welche bei 120° bis 150° ihr Krystallwasser verlieren und erst bei schnellem Erhitzen detoniren. Ihre optischen Eigenschaften sind von Brewster und Heidinger untersucht worden.

Chrysamminsaures Kali, $C_{14}H_2(NO_2)_4(KO)_2O_2$.

Mol.-Gew. 496.

Es wird erhalten durch Zusammenreiben der Säure mit kohlensaurem Kali und Lösen in heissem Wasser oder durch Kochen der Säure mit essigsaurem Kali. Das Salz bildet goldgrüne Blättchen oder, wenn es durch rasches Erkalten abgeschieden wird, ein carmoisinrothes, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinendes Pulver; es löst sich in 1250 Theilen kaltem Wasser, leicht in heissem mit rother Farbe; bei starkem Erhitzen verpufft es. Das Salz haftet auf einer Glasscheibe durch Druck leicht an und zeigt dann, sowie in den Krystallen bei durchfallendem und auffallendem Lichte, einen merkwürdigen Dichroismus; bei durchfallendem Lichte erscheint die Farbe in der Richtung des Striches polarisirt, fleischroth bis blutroth, senkrecht auf den Strich carmin- bis carmoisinroth; bei auffallendem Lichte in der Richtung des Striches polarisirt zeigt es sich stahlgrau ins Violette neigend oder bei grösserem Einfallswinkel violett bis dunkelindigblau, senkrecht auf den Strich erscheint die Farbe messinggelb, bei grösserem Einfallswinkel metallisch grün bis stahlblau.

Chrysamminsaures Natron, $C_{14}H_2(NO_2)_4(NaO)_2O_2 + 3H_2O$.

Mol.-Gew. 518.

Es wird auf dieselbe Art wie das Kalisalz dargestellt, ähnelt demselben sehr und ist ebenso unlöslich in Wasser.

Chrysamminsaurer Baryt, $C_{14}H_2(NO_2)_4(BaO_2)O_2$.

Mol.-Gew. 555.

Er wird erhalten durch Zersetzung der wässerigen Lösung des Kalisalzes mit Chlorbaryumlösung, bildet ein purpurrothes Pulver, welches aus mikroskopischen Krystallen besteht und unlöslich in Wasser ist.

Chrysamminsaurer Kalk, $C_{14}H_2(NO_2)_4(CaO_2)O_2$.

Mol.-Gew. 458.

Er wird auf dieselbe Art wie das Barytsalz erhalten, bildet ein dunkelrothes Pulver, welches wenig löslich in Wasser ist, sich leichter in kochendem Alkohol löst und aus diesem in rothen Nadeln krystallisirt.

Chrysamminsaure Magnesia, $C_{14}H_2(NO_2)_4MgO_4 + 5H_2O$.
Mol.-Gew. 532.

Sie bildet brillante, rothgolden glänzende Krystalle, welche beim Trocknen goldbraun werden, beim Berühren mit Wasser oder Anhauchen aber unter Wasseraufnahme ihre ursprüngliche Farbe wieder annehmen. Nach Mulder soll dieses Salz 6 Molecüle Krystallwasser enthalten.

Chrysamminsaures Mangan, $C_{14}H_2(NO_2)_4(MnO_2)O_2 + 5H_2O$.
Mol.-Gew. 563.

Es bildet goldgelbe, im durchfallenden Lichte schön rothe Schuppen und ist in Wasser und Alkohol löslich.

Das Eisensalz ist tiefviolett und in Wasser löslich.

Das Zinksalz ist purpurroth, krystallinisch und in Wasser schwer löslich.

Chrysamminsaures Blei, $C_{14}H_2(NO_2)_4(PbO_2)O_2 + 5H_2O$.
Mol.-Gew. 715.

Es wird aus der freien Säure und Bleizucker erhalten und bildet ein ziegelrothes Salz. Bei Zersetzung von Bleizucker mit chrysamminsaurem Kali bildet sich ein dunkelrother Niederschlag eines basischen Salzes von der Formel: $C_{14}H_2(NO_2)_4(PbO_2)O_2 + PbH_2O_2$.

Chrysamminsaures Kupfer, $C_{14}H_2(NO_2)_4(CuO_2)O_2 + 4H_2O$.
Mol.-Gew. 553,5.

Es wird als ein dunkelrothes Pulver erhalten, beim Zersetzen von Kupfervitriol mit chrysamminsaurem Kali. Aus siedendem Wasser krystallisirt es in dunkelpurpurnen Nadeln.

Chrysamminsaures Silber, $C_{14}H_2(NO_2)_4(AgO)_2O_2$.
Mol.-Gew. 634.

Es bildet tiefviolette krystallinische Nadeln, welche in Wasser wenig löslich sind.

Chrysamminsäure-Aethyläther, $C_{14}H_2(NO_2)_4(C_2H_5O)_2O_2$.
Mol.-Gew. 476.

Dieser Aether wird erhalten, wenn man das Silbersalz der Säure in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben bringt, fünf Theile Aethyljodid zufügt und 10 bis 15 Minuten im Wasserbade digerirt. Der Rückflusskühler wird hierauf durch ein gebogenes Rohr ersetzt und der Ueberschuss des Jodäthyls abdestillirt. Der Rückstand, welcher hauptsächlich aus Jodsilber und Chrysamminsäure-Aethyläther besteht, wird mit Benzol ausgezogen, wodurch sich beim Abkühlen der Aether in harten dunkelbraunen Krystallen abscheidet. Diese Krystalle werden gepulvert und vier- bis fünfmal aus Benzol umkrystallisirt, bis die Krystalle blassgelb erscheinen; rein wird er schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten. Bei allen diesen Operationen muss Feuchtigkeit vermieden werden, da sich der Aether sonst zersetzt. Er krystallisirt aus Alkohol in harten blassrothen Nadeln aus Benzol in harten gelben Prismen, in Aether ist er wenig löslich, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Im zugeschmolzenen Rohre schmilzt er unter Zersetzung, auf Platinblech brennt er ruhig ab.

Chrysamminsäure-Benzoyläther, $C_{14}H_2(NO_2)_4(OC_7H_5O)_2O_2$.
Mol.-Gew. 628.

Er wird erhalten durch Erhitzen von Chrysamminsäure mit Benzoylchlorid und bildet gelbe prismatische Krystalle, welche in den meisten Lösungsmitteln unlöslich sind.

Die Chrysamminsäure färbt Seide und Wolle in schönen Nüancen, welche je nach der angewandten Beize von Violett bis Blau variiren.

Chrysammidsäure, $C_{14}H_2(NO_2)_4(NH_2)OH.O_2$.
Mol.-Gew. 419.

Sie wurde von Schunk entdeckt, welcher ihr den Namen Amidochrysamminsäure gab und die Formel $C_{14}H_4N_3O_{11}$ aufstellte, die gut zu den von ihm gefundenen Zahlen passte. Gräbe und Liebermann jedoch geben ihr die Formel $C_{14}H_5N_5O_{11}$ und betrachten sie als Chrysamminsäure, in welcher ein Hydroxyl durch eine Amidgruppe ersetzt ist.

Nach Schunk's Angaben erhält man sie auf folgende Weise: Chrysamminsäure wird mit wässerigem Ammoniak gekocht; die Säure löst sich zu einer dunkelpurpurnen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen Kry-

stalle abscheidet, die beim durchfallenden Lichte rothbraun, beim reflectirten Lichte grün metallisch glänzend wie die Salze der Chrysamminsäure erscheinen. Diese Substanz ist indess nicht chrysamminsaures Ammoniak, denn es scheidet sich beim Versetzen mit verdünnten Säuren nicht Chrysamminsäure ab, sondern sie besteht aus dem Ammonsalz der Chrysammidsäure. Die Bildung dieses Salzes geschieht nach folgender Gleichung:

$$C_{14}H_2(NO_2)_4(OH)_2O_2 + 2NH_3 = C_{14}H_2(NO_2)_4NH_2.NH_4O.O_2 + H_2O.$$

Setzt man zur heissen wässerigen Lösung dieses Ammonsalzes dann Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich beim Erkalten die freie Chrysammidsäure in dunkeln Nadeln aus, die, nachdem sie abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet sind, eine dunkel olivengrüne Farbe besitzen.

Die Chrysammidsäure löst sich in Wasser mit dunkler Purpurfarbe und wird von starken Säuren theilweise wieder gefällt, ohne dass dabei die purpurne Farbe in Gelb übergeht. Beim Kochen mit Kalilösung entweicht Ammoniak und Chrysamminsäure wird zurückgebildet. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie ebenfalls und unter Entwickelung rother Dämpfe in Chrysamminsäure verwandelt. Dieselbe Einwirkung lässt sich auch mit concentrirter Schwefelsäure bewirken, verdünnte Säuren aber wirken nicht darauf ein. Die Salze der Chrysammidsäure haben beinahe das nämliche Aussehen und dieselben Eigenschaften wie die entsprechenden chrysamminsauren Salze; beim Erhitzen detoniren sie mit gleicher Heftigkeit. Sie lassen sich aber leicht dadurch von den Salzen der Chrysamminsäure unterscheiden, dass sie beim Erhitzen mit Alkali Ammoniak entwickeln. Die unlöslichen Salze lassen sich durch doppelte Zersetzung des Kaliumsalzes erhalten, oder aus dem Ammoniumsalz durch Zusatz der betreffenden Metallverbindung.

Chrysammidsaures Kali, $C_{14}H_2(NO_2)_4NH_2.KO.O_2$.

Mol.-Gew. 457.

Es wird erhalten durch Behandeln der freien Säure mit einer kalten Lösung von kohlensaurem Kali, Wegwaschen des überschüssigen Alkalis mit Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser. Es krystallisirt in kleinen Nadeln von demselben metallisch grünen Glanz wie chrysamminsaures Kali.

Chrysammidsaurer Baryt, $[C_{14}H_2(NO_2)_4NH_2.O_2.O]_2Ba$.

Mol.-Gew. 973.

Wird zu einer wässerigen Lösung des chrysammidsauren Ammoniaks Chlorbaryum hinzugefügt, so entsteht kein Niederschlag und die

Flüssigkeit behält ihre purpurne Farbe. Beim fortgesetzten Kochen jedoch scheidet sich chrysamminsaurer Baryt nach und nach als krystallinisches Pulver ab. Es bedarf aber einer langen Zeit, ehe die Flüssigkeit ihre purpurne Farbe verliert und das chrysammidsaure Ammoniak vollständig zersetzt wird. Wird jedoch zu einer Lösung von chrysammidsaurem Ammoniak Chlorbaryum und hierauf Ammoniak zugefügt, so scheidet sich chrysammidsaurer Baryt sofort aus und die Lösung wird farblos. Das Salz ist roth und krystallinisch.

Hydrochrysammid, Tetramido- oder Diamidoimido-Chrysazin, $C_{14}H_{12}N_4O_4$.

Mol.-Gew. 300.

Dieser Körper ist ein von Schunk entdecktes Reductionsproduct der Chrysamminsäure. Schunk stellte die Formel $C_7H_6N_2O_3$ auf, nach Gräbe und Liebermann wäre aber diese Formel zu verdoppeln und würde die Verbindung die Formel $C_{14}H_{12}N_4O_4$ erhalten. Hierfür sprechen sowohl Schunk's eigene Angaben als auch die Beobachtungen von Stenhouse und Müller, dass bei der Reduction der Chrysamminsäure in verschlossenen Gefässen eine farblose Substanz entsteht, welche erst bei der Berührung mit atmosphärischer Luft in blaues Hydrochrysammid übergeht. Dieselbe farblose Verbindung entsteht auch nach Stenhouse und Müller aus Hydrochrysammid durch Behandeln mit reducirenden Substanzen. Nach Schunk ist das Hydrochrysammid als eine Tetraoxyverbindung, $C_{14}H_2(NH_2)_2NO_2(OH)_4$, nach Gräbe und Liebermann aber als Tetraamidodioxyanthrachinon, $C_{14}H_2(NH_2)_4(HO)_2O_2$, aufzufassen.

Giessel und Liebermann lassen es jedoch dahingestellt, ob das Hydrochrysammid vier Amidogruppen oder zwei Amido- und zwei Imidogruppen enthält. Nach Schunk's Angaben ist die Entstehung des farblosen Reductionsproducts nur dadurch erklärbar, dass auch die letzte Nitrogruppe reducirt wird. Die von Liebermann und Giessel aufgestellte Formel erklärt aber die Bildung dieses farblosen Products sehr einfach; durch die Einwirkung reducirender Mittel bildet sich Tetraamidodioxyhydroanthrachinon, welches wie das Hydroanthrachinon selbst bei Zutritt der Luft sofort wieder oxydirt wird.

Nach Schunk erhält man das Hydrochrysammid auf folgende Art: Man trägt in eine kochende Lösung von schwefligsaurem Kali, welche freies Aetzkali im Ueberschuss enthält, Chrysamminsäure ein. Letztere löst sich mit intensiv blauer Farbe auf und beim Abkühlen scheiden sich Nadeln ab, welche blau im durchfallenden Lichte sind, bei auffallendem Lichte aber einen rothen metallischen Glanz besitzen. Nach dem Filtriren und Trocknen bilden sie eine indigoblaue, fast schwarze

Masse, welche durch Lösen in kochender Kalilauge und Krystallisation gereinigt wird.

Liebermann wendet zur Reduction der Chrysamminsäure Natriumsulfhydratlösung von 1,05 bis 1,06 specif. Gew. an, doch kann man die Chrysamminsäure auch mit verdünnter Salzsäure und Zink oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, um die Ausscheidung von Jod zu verhindern, reduciren. Wird Chrysamminsäure in Wasser vertheilt und Natriumamalgam zugefügt, so bildet sich eine purpurne Lösung, welche Hydrochrysammid enthält.

Das Hydrochrysammid reagirt völlig neutral. Beim Erhitzen auf Platinblech zersetzt es sich ohne die geringste Detonation und hinterlässt, wenn völlig rein, keine Asche. Beim Erhitzen im Glasrohr liefert es violette Dämpfe, welche sich in dem kälteren Theile des Rohres zu blauen Krystallen verdichten. Der grösste Theil des Hydrochrysammids wird jedoch unter Ammoniakentwickelung und Kohlenabscheidung zersetzt.

Das Hydrochrysammid ist unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, welchem es eine schwach blaue Farbe ertheilt. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe und wird durch Wasser wieder gefällt. Wird jedoch zur schwefelsauren Lösung nur wenig Wasser hinzugefügt, so erstarrt die ganze Masse und bildet lange gelbe Nadeln des schwefelsauren Salzes.

Durch kochende Salpetersäure wird es zersetzt, ebenso wenn es in Wasser vertheilt mit Chlor behandelt wird.

In kaustischen Alkalien und kohlensauren Alkalien löst es sich leicht, diese Lösungen besitzen eine Farbe wie Indigschwefelsäure; Säuren fällen es wieder in blauen Flocken.

Beim Behandeln mit kochender Salpetersäure entweicht viel salpetrige Säure und nach Beendigung der Einwirkung hinterbleibt eine dunkelbraune Flüssigkeit. Verdampft man, um den Ueberschuss an Säure zu entfernen, so verbleibt ein brauner Syrup, welcher auf Zusatz von Wasser ein braunes Pulver abscheidet. Dieses ähnelt sehr der braunen Verbindung, welche durch Einwirkung von Aetzkali auf Chrysamminsäure entsteht. Filtrirt man das braune Pulver ab und verdampft das Filtrat, so erhält man reichliche Mengen von Oxalsäure. Das Filtrat von dieser entwickelt beim Behandeln mit alkalischen Laugen reichliche Mengen von Ammoniak.

Chrysocyamminsäure.

Sie ist das Einwirkungsproduct des Kaliumcyanats auf Chrysamminsäure und wird erhalten, wenn ein Theil Chrysamminsäure zu einer etwa 60° C. warmen Lösung von 2 Theilen Kaliumcyanat in 12 bis 15 Theilen Wasser hinzugefügt wird. Das Gemisch erwärmt sich stark

und entwickelt Ammoniak und Cyanwasserstoffsäure. Nach einigen Stunden Stehens bildet sich ein unvollkommen krystallinischer Niederschlag, welcher abfiltrirt, gepresst und durch wiederholte Umkrystallisation gereinigt wird. Die reine Chrysocyamminsäure erhält man schliesslich durch Umlösen aus verdünnter Salpetersäure. Trocken besitzt sie metallischen Glanz, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol. Bei 120° verliert sie 3 Aequivalente Wasser und verpufft bei höherem Erhitzen. Sie ist eine einbasische Säure und besitzt nach Finkh die Formel $HO . C_{18} H_2 N_3 O_{11}$. Die Salze der Alkalien sind krystallisirbar und löslich in Wasser; die meisten Metallsalze sind unlöslich in Wasser und werden durch doppelte Zersetzung als rothe krystallinische Niederschläge erhalten. Bei höherem Erhitzen verpuffen die Salze wie Schiesspulver.

Das Kalisalz bildet ein dunkles, krystallinisches Pulver, rothbraun wenn trocken, und wenn gepulvert metallischen Glanz besitzend. Es löst sich in Wasser mit intensiv tiefvioletter Farbe und verliert all sein Krystallwasser bei 120° C.

Das Ammoniaksalz erhält man durch Zersetzen des Kalisalzes mit Chlorammonium als dunkelgrüne Nadeln. Es ist schwieriger löslich und leichter krystallisirbar zu erhalten als das Kalisalz.

Das Baryumsalz erhält man durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum; es bildet ein rothbraunes Pulver von metallischem Glanz, ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in salzhaltigen Flüssigkeiten. Das Kalksalz wird auf dieselbe Art wie das Barytsalz erhalten und gleicht demselben in seinen Eigenschaften. Das Bleisalz erhält man als voluminösen, in Wasser unlöslichen, rothen Niederschlag.

Das Silbersalz erhält man durch Fällen des Kaliumsalzes mit einem Silbersalz. Es bildet einen rothbraunen Niederschlag, welcher trocken einen dunkelrothen metallischen Glanz besitzt.

Frangulin, $C_{20} H_{20} O_{10}$.

Mol.-Gew. 420.

Es ist ein Glucosid, welches sich in der Rinde von *Rhamnus frangula*, nach Buchner auch in den Samen und der Rinde von *Rhamnus catharticus* findet und von letzterem Forscher als Rhamnoxanthin beschrieben wurde. Binswanger führte eine Analyse der Faulbaumrinde aus und Casselmann war der Erste, welcher den Namen Frangulin einführte und genauere Nachrichten über Bereitung, Eigenschaften etc. gab.

Zur Darstellung extrahirt man Faulbaumrinde mit ammoniakalischem Wasser, fällt die Auszüge mit Salzsäure, filtrirt und presst den Niederschlag und zieht mit kochendem Alkohol und wenig Bleizucker aus. Aus der so erhaltenen alkoholischen Lösung wird das Frangulin durch Zusatz von mehr Bleizucker gefällt. Der rothe Niederschlag wird durch

Schwefelwasserstoff zersetzt und das mit ausgeschiedene Frangulin durch kochenden Alkohol ausgezogen. Der Alkohol wird zum grössten Theil abdestillirt, aus dem Destillationsrückstande das Frangulin durch Wasser gefällt und schliesslich durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt.

Faust hat zur Darstellung des Frangulins folgenden Weg angegeben. Faulbaumrinde wird mit 90proc. Alkohol drei Tage lang bei 25° bis 30° behandelt oder vielleicht besser mit 90proc. Alkohol ausgekocht, der Alkohol theilweise abdestillirt, der Rückstand so lange mit Bleizucker versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt und aus dem Filtrat das Frangulin mit Bleiessig gefällt. Die erhaltene rothe Bleiverbindung wird mit Alkohol gewaschen, hierauf in Alkohol vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, zum Kochen erhitzt und heiss filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Frangulin ab, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wird.

Das Frangulin bildet eine gelbe, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinende Masse. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter löslich in heissem Alkohol. Alkalien lösen es mit schön rother Farbe. Die frisch bereitete ammoniakalische Lösung ist farblos, färbt sich aber bald roth. Es schmilzt bei 226°, besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure, doch sind noch keine Salze desselben erhalten worden. Säuren zersetzen es zu Frangulinsäure und Zucker nach folgender Gleichung:

$$C_{20}H_{20}O_{10} = C_{14}H_8O_4 + C_6H_{12}O_6.$$

Frangulinsäure, $C_{14}H_8O_4$.

Mol.-Gew. 240.

Zur Darstellung erhitzt man die Faulbaumrinde mit Regenwasser zum Kochen, setzt, nachdem das Gemisch eine Stunde gekocht hat, etwa den 20. bis 30. Theil der angewandten Rinde Aetznatron zu und kocht noch einige Stunden. Darauf presst man die erkaltete Flüssigkeit ab, übersättigt sie mit Salzsäure und erhitzt sie zweckmässig einige Stunden zum Sieden. Durch dieses Kochen scheidet sich die Frangulinsäure in zusammenhängenden Massen ab, die sich dann leichter auf einem Seihetuch sammeln lassen. Der gesammelte und gewaschene Niederschlag wird getrocknet, zerrieben und durch Kochen mit Alkohol erschöpft. Die alkoholische Lösung wird zuerst heiss mit Bleizucker ausgefällt, heiss von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt und darauf das Filtrat mit Bleiessig gefällt. — Frangulinsäure wird durch Bleizucker fast nicht gefällt. — Der durch Bleiessig erhaltene, schön rothe Niederschlag von frangulinsaurem Blei wird mit Alkohol abgewaschen und unter Alkohol vertheilt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Erwärmen zer-

setzt, darauf zum Sieden erhitzt und filtrirt. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich die Frangulinsäure ab. Man muss dieses Verfahren, Lösen in Alkohol, Fällen mit Bleizucker und Bleiessig, zur besseren und rascheren Reinigung der Frangulinsäure einigemale wiederholen.

Die getrocknete Frangulinsäure kocht man zuerst mit Benzin aus, um den beigemengten Schwefel zu entfernen, und krystallisirt sie dann oft aus heissem Alkohol um. Die vollständige Reinigung der Frangulinsäure ist eine langwierige Arbeit und mit grossen Verlusten verknüpft.

Liebermann und Waldstein glauben, dass die Frangulinsäure nicht ein Bioxyanthrachinon, sondern ein Bioxymethylanthrachinon sei und zum Emodin in ähnlicher Beziehung stehe, wie Alizarin zu Purpurin. Dieser Ansicht entsprechend würde die Frangulinsäure isomer mit Chrysophansäure sein.

Aus 90proc. Alkohol krystallisirt sie meist in quadratischen mitunter gezackten Tafeln. Eine kalt gesättigte Lösung in absolutem Alkohol hinterlässt bei langsamem Verdunsten die Säure oft in beiden Formen neben einander als lange Nadeln und als quadratische Tafeln. Diese Krystalle besitzen die Formel $2\,(C_{14}H_8O_4) + 3\,H_2O$, verlieren das Wasser erst bei 180° und schmelzen zwischen 252° und 254°. Die Säure ist etwas löslich in Wasser, Chloroform und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aether. Alkalien lösen sie mit schönrother Farbe, Säuren scheiden aber die Frangulinsäure unverändert wieder ab. Aus einer schwach ammoniakalischen Lösung fällen alkalische Erden und Metallsalzlösungen die betreffenden Salze. Rauchende Salpetersäure löst die Frangulinsäure auf, auf Zusatz von Wasser entsteht ein rother Niederschlag. Diese nitrirte Frangulinsäure ist wahrscheinlich dieselbe Substanz, welche Casselmann als Nitrofrangulinsäure beschrieb und welche er neben Oxalsäure beim Erhitzen von Frangulin mit rauchender Salpetersäure erhielt. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert die Frangulinsäure Anthracen.

Diacetylfrangulinsäure, $C_{14}H_6O_2.(O.C_2H_3O)_2$.

Mol.-Gew. 324.

Sie wird erhalten durch Erhitzen von Frangulinsäure mit Chloracetyl auf 130° bis 150° C. und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie schmilzt bei 184°, löst sich in etwa 300 Theilen kochendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig in messinggelben glänzenden Blättern wieder aus, die unter dem Mikroköp fast rechtwinklige, vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche bilden. Aetzammoniak löst sie anfangs farblos, später tritt unter Rothwerden allmälig Zersetzung ein.

Dibromfrangulinsäure, $C_{14}H_6Br_2O_4$.

Mol.-Gew. 398.

Sie entsteht beim Vermischen einer alkoholischen Frangulinsäurelösung mit überschüssigem Brom. Sie ist wenig löslich in Alkohol und scheidet sich deshalb aus der erwähnten Mischung aus. Sie bildet eine hellrothe krystallinische Masse, welche unter dem Mikroskop als aus schönen, kurzen Nadeln bestehend erscheint.

Difrangulinsäure, $C_{28}H_{14}O_7 + 2H_2O$.

Mol.-Gew. 498.

Diese Säure kann als das Anhydrid der Frangulinsäure betrachtet werden und würde dieser Ansicht entsprechend aus zwei Molecülen Frangulinsäure unter Austritt eines Molecüls Wasser entstehen:

$$2(C_{14}H_8O_4) = C_{28}H_{14}O_7 + H_2O.$$

Faust stellte die Difrangulinsäure aus den Bleiniederschlägen dar, welche er bei der directen Darstellung der Frangulinsäure aus Faulbaumrinde durch Extraction mit Natronlauge erhielt. Sie ähnelt sehr der Frangulinsäure, besitzt aber eine etwas dunklere Farbe. Sie schmilzt bei 248° bis 250°C. Diese annähernde Uebereinstimmung des Schmelzpunktes der Difrangulinsäure mit jenem der Frangulinsäure rührt jedenfalls daher, dass die Frangulinsäure beim Schmelzen, oder kurz vorher in Difrangulinsäure, unter Austritt von Wasser übergeführt wird. Kubly's Chromin ist jedenfalls identisch mit Frangulin und ebenso Arominsäure mit Frangulin- oder Difrangulinsäure.

Trioxyanthrachinone, $C_{14}H_5(OH)_3O_2$.

In diesen Verbindungen sind drei Atome Wasserstoff durch die einwerthige Gruppe HO erhitzt und wie bei den Dioxyanthrachinonen können auch hier die Verbindungen in zwei Gruppen getheilt werden, nämlich in eine, welche die drei Hydroxyle in ein und demselben Benzolkern enthält, und hierher gehört das Purpurin und das Anthragallol und in die andere, worin die drei Hydroxyle auf beide Benzolkerne vertheilt sind, Isopurpurin, Flavopurpurin etc. Alle Trioxyanthrachinone sind wirkliche Farbstoffe, d. h. sie färben gebeiztes Zeug, und die so erhaltenen gefärbten Lacke widerstehen mehr oder weniger den Einflüssen alkalinischer Flüssigkeiten als Seife, Soda etc. Direct aus einem Trisubstitutionsproduct sind bisher nur das Purpurin und zwar aus Tribromanthrachinon und das Anthragallol aus Pyrogallol, Phtalsäure und Schwefelsäure er-

halten worden, alle übrigen entstehen aus Dioxyanthrachinonen durch Einwirkung oxydirender Substanzen, zumeist von schmelzendem Alkali.

Anthragallol, $C_{14}H_8O_5$ (1.2.3).

Mol.-Gew. 256.

Dieser Körper wurde zuerst von Seuberlich auf folgende Weise dargestellt. 1 Theil Gallussäure und 2 Theile Benzoësäure werden in einem Kolben mit 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure übergossen und bei eingesenktem Thermometer allmälig erhitzt. Die Einwirkung beginnt schon bei 70°, ohne dass sich jedoch die Reaction bei dieser Temperatur zu Ende führen liess. Nach ca. achtstündigem Erhitzen, wobei man die Temperatur sehr allmälig auf 125° steigert, ist die Reaction beendet. Man lässt nun erkalten und giesst das Reactionsproduct in viel kaltes Wasser, wodurch sich lederfarbene Flocken in reichlicher Menge ausscheiden, die wiederholt mit Wasser ausgekocht werden. Der feuchte Brei, fast nur aus Anthragallol und Rufigallussäure bestehend, wird so lange mit schwach angesäuertem Alkohol ausgekocht, als sich aus dem Filtrat beim Erkalten noch Krystalle ausscheiden. Diese geben nach dem Umkrystallisiren aus mit Essigsäure schwach angesäuertem Alkohol reines Anthragallol.

Ferner lässt sich das Anthragallol auch aus Pyrogallol und Phtalsäureanhydrid darstellen. Ein Gemenge von 1 Theil Pyrogallol und 2 Theilen Phtalsäureanhydrid wird mit 50 Theilen Schwefelsäure übergossen. Die anfänglich hellgelbe Lösung nimmt schon in der Kälte eine dunkelbraungelbe Farbe an, die beim sehr langsamen gesteigerten Erhitzen erst ins Grünliche, bei 130° aber wieder in ein dunkles Gelbbraun übergeht. Die Masse färbt sich bei weiterem Erhitzen immer intensiver, bis schliesslich bei 160° sich schwarze körnige Massen ausscheiden. Das Reactionsproduct wird nun in viel kaltes Wasser gegossen, die ausgeschiedenen grünen Flocken mehrmals mit Wasser ausgekocht, in Wasser vertheilt und mit Aether ausgeschüttelt. Im Wasser bleiben nur schwarze Flocken vertheilt, während der Aether nach dem Abdestilliren einen Rückstand hinterlässt, der beim Umkrystallisiren aus Alkohol reines Anthragallol liefert.

Das Anthragallol löst sich in Alkohol, Aether und Eisessig mit braungelber Farbe, Wasser, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen nur äusserst wenig. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit caramelartiger Farbe und Wasser fällt es aus dieser Lösung wieder unverändert aus. Kalt gesättigte Alaunlösung löst das Anthragallol in der Siedehitze mit dunkelbrauner Farbe, beim Erkalten scheidet sich ein Theil in Verbindung mit Thonerde als dunkelbrauner Niederschlag aus. Kali und Natronlauge, welche frei von Thonerde und Kalk sind, lösen es mit schön grüner Farbe, die an der Luft bald in eine gelbbraune übergeht. Bei

Luftabschluss erleidet die Lösung selbst bei anhaltendem Kochen keine Veränderung, und Säuren fällen unverändertes Anthragallol. Wässeriges Ammoniak löst es in der Kälte anfangs schmutzig grünbraun, diese Farbe geht aber bald, namentlich beim Erhitzen, in Blau über. Säuren fällen aus dieser Lösung dunkelbraune Flocken, welche aus Alkohol in kleinen, schwach metallisch glänzenden Nadeln von fast schwarzer Farbe krystallisiren.

Bis auf 290° im Reagenzrohr erhitzt, sublimirt es in schönen Nadeln ohne zu schmelzen, höher erhitzt, zersetzt es sich theilweise.

Eine alkoholische Lösung des Anthragallols mit alkoholischem Bleiacetat versetzt, giebt einen in Alkohol unlöslichen, violettbraunen Niederschlag, der über Schwefelsäure getrocknet wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{14}H_5O_5 . Pb_2C_2H_3O_2$ besitzt.

Mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid erhitzt giebt es Triacetylanthragallol in gelben, unscharf zwischen 171° und 175° schmelzenden Nadeln. Das Triacetylanthragallol wird von kalter, sehr verdünnter Kalilauge nicht gelöst, beim Kochen mit einer nur wenig Wasser enthaltenden Essigsäure geht es aber in minder acetylirte Producte über. Diese haben eine dunklere Farbe als das Triacetylanthragallol und lösen sich mit rother Farbe in verdünnter Kalilauge; beim Kochen wird diese Lösung bald grün.

Beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure giebt es Phtalsäure, bei der Reduction mit Natriumamalgam liefert es Alizarin.

Purpurin, $C_{34}H_8O_5$ (1.2.4).

Mol.-Gew. 256.

Die Geschichte des Purpurins steht in nahem Zusammenhang mit jener des Alizarins, obgleich das Purpurin nicht der Gegenstand so eingehender Untersuchungen wie das Alizarin gewesen ist. Es erhielt seinen Namen von Robiquet und Colin, welche es gleichzeitig mit dem Alizarin entdeckten, aber nicht im Zustande chemischer Reinheit erhielten. Gleich dem Alizarin wurde es unter verschiedenen Namen beschrieben, Gaulthier, de Claubry und Persoz nannten es *matière colorante rose*, Runge Krapppurpur und Débus Oxyalizarinsäure. Der letztere schlug die Formel $C_{30}H_{10}O_{10}$ (C = 6 und O = 8) vor, während Rochleder $C_{60}H_{20}O_{20}$ und Schiel $C_{28}H_{16}O_{16}$ vorzogen. Wolff und Strecker gaben ihm die Formel $C_{18}H_6O_8$, welche gut mit den von Débus erhaltenen Resultaten übereinstimmt. Diese letztere Ansicht wurde längere Zeit als die richtige betrachtet, später jedoch, als das Purpurin nach E. Kopp's Methode der Darstellung ziemlich rein dargestellt werden konnte, wurde dasselbe neuen Untersuchungen unterworfen.

Schützenberger und Schiffert erhielten im Verlauf ihrer Untersuchungen sehr übereinstimmende Resultate, von welchen sie die Formel

$C_{20}H_{12}O_7$ (C = 12) ableiteten. Die Resultate ihrer Untersuchungen stimmen jedoch besser und sogar ziemlich scharf mit der Formel $C_{14}H_8O_5$ überein, welche Strecker gelegentlich seiner Veröffentlichung über die Analyse des Alizarins für das Purpurin aufstellte.

Dass diese Formel die richtige ist, geht aus Gräbe's und Liebermann's Beobachtungen hervor, wonach das Purpurin, gleich dem Alizarin, beim Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen liefert. Während im Alizarin zwei Wasserstoffatome durch zwei Hydroxyle ersetzt sind, sind im Purpurin drei Hydroxylgruppen vorhanden und dass diese drei Hydroxyle in einem und demselben Benzolringe enthalten sind, wird bewiesen durch die Entstehung von Phtalsäure beim Oxydiren des Purpurins. Ferner spricht hierfür die Synthese des Purpurins nach der von de Lalande angegebenen Methode und ebenso seine Darstellbarkeit aus Chinizarin, welche von A. Baeyer und Caro gefunden wurde. Da die Hydroxyle im Alizarin die Stellung 1.2, im Chinizarin aber die Stellung 1.4 einnehmen, so muss das dritte eintretende Hydroxyl im Purpurin die Stellung 1.2.4 oder 1.3.4 besitzen, welche beide Stellungen aber, unter der Annahme, dass die verbindenden Gruppen $\begin{matrix}-C=O\\-C=O\end{matrix}$ benachbarte sind, identisch sind. Die Bildung des Purpuroxanthins (1.3) aus Purpurin spricht ebenfalls für die Richtigkeit dieser Ansicht.

Ebenso wie das Alizarin ist das Purpurin nicht im freien Zustande im Krapp enthalten, sondern in Verbindung mit Zucker als Glucosid, welch letzteres bis jetzt jedoch noch nicht isolirt werden konnte, da es weit leichter zersetzbar als die Ruberythrinsäure ist, wie schon aus der von Kopp angegebenen Trennung des Purpurins von Alizarin mittels schwefliger Säure ersichtlich ist.

Die Trennung des Purpurins vom Alizarin beruht, mit Ausnahme der von E. Kopp ausgeführten Methode, auf der Löslichkeit des ersteren in Alaunwasser, worin sich das Alizarin zwar ebenfalls beim Kochen etwas löst, beim Erkalten aber wieder abgeschieden wird. Mehrmaliges Umkrystallisiren des resultirenden Purpurins aus Alkohol ist hierbei jedoch absolut nothwendig.

Zur Darstellung des Purpurins behandelt man nach Robiquet und Colin gewaschenen und gemahlenen Krapp mit concentrirter Schwefelsäure und extrahirt den schwarzen Rückstand mit kochendem Alaunwasser. Das Purpurin löst sich, wird mit Schwefelsäure ausgefällt, gesammelt, gewaschen und getrocknet, in Aether gelöst und beim Verdampfen desselben in Krystallen erhalten, welche ziemlich rein sind, aber immer noch etwas Alizarin enthalten.

Es ist besser, wie Runge angiebt, den Alaunauszug erkalten zu lassen, das sich hierbei ausscheidende Alizarin durch Filtration zu entfernen, verdünnte Schwefelsäure zuzufügen, den entstehenden Niederschlag zu sammeln, erst mit reinem Wasser, dann mit angesäuertem Wasser auszuwaschen und zu trocknen. Man löst hierauf die trockne Masse

in 80- bis 90proc. Alkohol, dampft soweit ein, bis sich Krystallkrusten abscheiden, löst und krystallisirt dieselben aus Alkohol um und reinigt schliesslich das erhaltene Purpurin durch Umkrystallisiren aus Aether.

Débus stellte das Purpurin nach einer ähnlichen Methode dar. Er extrahirt zuerst die Krappwurzel mit 15 bis 20 Theilen kochendem Wasser, filtrirt, kocht den Auszug einige Zeit mit überschüssigem Bleioxyd, filtrirt, wäscht den Rückstand auf dem Filter mit Wasser, zersetzt ihn mit verdünnter Schwefelsäure und extrahirt den Farbstoff mit kochendem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird so lange mit Zinkoxyd geschüttelt, als dieses noch eine rothe Farbe annimmt, hierauf abfiltrirt, die Zinkverbindung gut mit Alkohol ausgewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die freien Farbstoffe werden in Aether gelöst, wieder mit Zink gefällt und der Zinklack mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die gut ausgewaschenen Farbstoffe werden so lange mit concentrirter Alaunlösung ausgekocht, bis sich auch beim längeren Stehen der Auskochung nichts mehr abscheidet. Der sich ausscheidende Körper ist Alizarin.

Die dunkelrothen Alaunlösungen werden mit Schwefelsäure zersetzt, wodurch sich nach 12- bis 24stündigem Stehen das Purpurin abscheidet. Um die letzten Spuren von Thonerde zu entfernen, kocht man das Rohpurpurin mit verdünnter Schwefelsäure aus, wäscht mit Wasser und löst in 150 bis 200 Theilen Alkohol in der Hitze. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen scheidet sich das Purpurin in etwa 1 cm langen, rothen Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Kopp's Methode beruht, wie schon oben erwähnt, auf der verschiedenen Widerstandsfähigkeit der Glucoside des Alizarins und des Purpurins gegen wässerige schweflige Säure. Zur Verarbeitung auf Purpurin ist deshalb bei Anwendung dieser Methode nur frischer Krapp geeignet, welcher die Farbstoffe noch in Form von Glucosiden enthält. Das Krapp wird mit schwefliger Säure extrahirt, etwa 3 bis 5 Proc. Schwefelsäure oder Salzsäure zugefügt und die Flüssigkeit auf 50° bis 60° C. erhitzt, wodurch sich das Purpurin in Flocken abscheidet. Wenn die oben angegebene Temperatur nicht überschritten wird, ist die Ausscheidung des Purpurins in zwanzig bis dreissig Minuten beendet. Zuweilen werden die sich ausscheidenden Flocken dichter, schwerer und körnig und das so erhaltene Pulver besitzt eine um so schöner rothe Farbe, je dichter der Niederschlag ist. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat gelb oder schwach roth erscheint und nicht mehr sauer reagirt, und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Purpurin ist jedoch keineswegs ein chemisch reines Purpurin, sondern enthält noch nicht unbeträchtliche Mengen Pseudopurpurin (Purpurincarbonsäure). Da letzteres unter Abspaltung von Kohlensäure beim Erhitzen auf etwa 120° C. mit Glycerin oder Salzsäure in Purpurin übergeht, so kann durch diese Manipulation das Rohpurpurin reichhaltiger an wirklichem Purpurin gemacht werden.

Die Anthrachinontrisulfosäure, welche beim Schmelzen mit Alkali Purpurin liefern würde, ist noch nicht bekannt, wohl aber ist es v. Perger gelungen, durch Schmelzen von Alizarinpurpurschwefelsäure mit Kali Purpurin zu erhalten. Diehl erhielt Purpurin beim Schmelzen des Tribromanthrachinons mit Natronhydrat, während bei Anwendung von Kalihydrat die Oxydation weiter ging und Oxypurpurin gebildet wurde.

Eine technisch ausführbare Darstellung des Purpurins wurde von de Lalande gefunden und ihm patentirt. Dieselbe beruht auf der Oxydation des Alizarins mit schwachen Oxydationsmitteln als Arsensäure, Braunstein und Schwefelsäure etc. Die besten Resultate erhält man mit Arsensäure, indem man einen Theil getrocknetes und gepulvertes Alizarin in 8 bis 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure löst und einen Theil trockner Arsensäure hinzufügt. Man steigert nun die Temperatur langsam auf 150° bis 160° und erhält die Lösung so lange bei dieser Temperatur, bis eine Probe beim Uebersättigen mit Aetzkali die rothe Farbe der alkalinischen Purpurinlösung zeigt. Die ganze Masse wird nun mit Wasser verdünnt, der ausgeschiedene Farbstoff mit Wasser gut ausgewaschen, mit concentrirter Alaunlösung behandelt und aus der filtrirten Lösung der Farbstoff mit Säuren gefällt. Durch wiederholtes Umlösen in Alaunlösung und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Purpurin rein.

Auf dieselbe Art stellten Baeyer und Caro das Purpurin auch aus Chinizarin dar und ist es jedenfalls sehr bemerkenswerth, dass, während alle drei Dioxyanthrachinone, welche die Hydroxyle in ein und demselben Benzolring enthalten, bei der Oxydation Purpurin liefern, letzteres bei der Reduction nur ein Dioxyanthrachinon, das Purpuroxanthin, liefert.

Es krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in langen, glänzenden Nadeln mit 1 Molecül Wasser; ihre Farbe schwankt von orangeroth bis orangegelb. Aus starkem Alkohol krystallisiren kleine, tiefrothe Nadeln, welche wasserfrei sind. Die wasserhaltigen Krystalle verlieren bei 100° ihr Krystallwasser und werden tiefroth. Bei 150° fängt es an zu sublimiren, das Sublimat besteht aus federartigen und nadelförmigen Krystallen, ein grosser Theil verkohlt. Sublimirtes Purpurin krystallisirt gewöhnlich ohne Wasser, nur sehr selten unter nicht genau festzustellenden Bedingungen erhält man die langen wasserhaltigen Nadeln.

Der Schmelzpunkt des Purpurins liegt bei 253°; mehrmaliges Sublimiren drückt den Schmelzpunkt merklich herab, wahrscheinlich von einer Zersetzung herrührend (bei 300° liefert das Purpurin Chinizarin, doch könnte sich dasselbe auch spurweise bei niederer Temperatur bilden und so den Schmelzpunkt herabdrücken); wiederholtes Umkrystallisiren des Sublimats aus Alkohol macht den Schmelzpunkt aber wieder constant.

In kochendem Wasser löst es sich mit tiefgelber ins Rothe spielender Farbe. Beim Erkalten scheiden sich orangefarbene Nadeln aus. Die wässerige Lösung zeigt keine Absorptionsbänder. In Aether ist es mit

tiefgelber Farbe löslich, die Lösung besitzt Fluorescenz und zeigt zwei Absorptionsbänder, von welchen das eine mit der Linie *F* zusammenfällt, das andere bei *E* nach dem rothen Theil des Spectrums hin liegt. In Eisessig ist es ebenfalls leicht löslich und zeigt diese Lösung dieselben Absorptionsbänder wie die ätherische Lösung. Aus Eisessig krystallisirt es in dunkelrothen Nadeln. Heisser Schwefelkohlenstoff löst es mit gelber Farbe, beim Erkalten scheiden sich Nadeln ab; die Lösung besitzt dieselben Absorptionsbänder wie die ätherische. Benzol löst es mit dunkelgelber Farbe und diese Lösung zeigt drei Bänder, von denen zwei mit jenen der ätherischen Lösung übereinstimmen, während das dritte im Gelb liegt.

In wässeriger Kali- oder Natronlauge löst es sich mit rother Farbe, welche in dünnen Schichten purpurn ist. Diese Lösung zeigt zwei Bänder im Grün. In alkoholischer Natronlösung ist es fast unlöslich. Natriumcarbonat sowohl als Ammoniak lösen es mit derselben Farbe wie Kali. In kochendem Baryt- und Kalkwasser ist es vollständig unlöslich und bildet mit Baryt oder Kalk unlösliche purpurne Lacke. Die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischem Kupferacetat einen gelben Niederschlag. Alkoholisches Bleiacetat giebt einen rothvioletten Niederschlag, der sich in überschüssigem Bleiacetat wieder löst.

Kochendes Alaunwasser giebt eine gelbrothe, stark fluorescirende Lösung. Sie zeigt dieselben Bänder wie eine alkoholische Lösung. Beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung scheidet sich ein Niederschlag ab, der zum Theil aus freiem Purpurin, zum Theil aus einer Purpurinthonerdeverbindung besteht. Versetzt man eine Lösung von Purpurin in Soda mit Alaunlösung, jedoch so, dass die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt, so bildet sich der in Wasser und Soda ganz unlösliche rosenrothe Lack des Purpurins, welcher jedoch von überschüssigem Alaun gelöst wird.

Wird eine alkalinische Purpurinlösung der Einwirkung des Lichtes unter gleichzeitigem Zutritt von Luft ausgesetzt, so wird die Lösung entfärbt. Vogel schreibt diese Entfärbung dem Absorptionsvermögen des Purpurins für die gelben Strahlen zu, nach Schunk und Römer jedoch tritt die Entfärbung nur ein, wenn Luft und Licht zugleich auf die alkalische Lösung einwirken.

Vogel und v. Lepel schlugen das Purpurin zur Nachweisung sehr geringer Mengen von Thonerde und Magnesia vor, da diese beiden Substanzen mit dem Purpurin Salze liefern, welche, im Spectroskop betrachtet, sehr charakteristische Absorptionsbänder liefern. Vortheilhaft ist hierbei die Gegenwart einer äusserst geringen Spur eines Kalksalzes, da das Spectrum des Purpurins in reiner kalkfreier, ammoniakalischer Lösung dem der Purpurinmagnesia sehr ähnlich ist, durch eine Spur Kalk jedoch gänzlich verändert wird.

Purpurin färbt mit Thonerde gebeiztes Zeug scharlach- bis dunkelroth, beim Behandeln mit Seife werden die Farben lebhaft scharlach.

Türkischroth präparirte Baumwolle färbt sich mit Purpurin braunroth, nach dem Ariviren jedoch liefert es ein feuriges Türkischroth. Purpurin färbt auch in destillirtem Wasser an, ein Zusatz von Kreide, welcher einem Purpurinlack mit 1 Atom Calcium entspricht, ist nicht schädlich, mehr Kalk jedoch bildet einen unlöslichen, nicht färbenden Kalkniederschlag, welcher von Kohlensäure nur sehr langsam zersetzt wird.

Die Salze des Purpurins sind nur wenig untersucht worden, sie sind meist roth gefärbt und mit Ausnahme der Alkalisalze fast sämmtlich in Wasser unlöslich.

Triacetylpurpurin, $C_{14}H_5(O.C_2H_3O)_3O_2$.

Mol.-Gew. 382.

Es entsteht beim Erhitzen von Purpurin mit Essigsäureanhydrid auf 180°, schmilzt bei 198° bis 200°, sintert aber schon bei 193°. Es wird schon von verdünnter, wässeriger, kalter Kalilauge zersetzt. Concentrirte Salpetersäure löst die Acetylverbindung mit gelbbrauner Farbe auf, auf Zusatz von Wasser fallen gelbe Flocken; diese lösen sich in Kalilauge mit schön rosenrother Farbe und zeigen die Bänder des Purpurins.

Triäthylpurpurin, $C_{14}H_5.(O.C_2H_5)_3O_2$.

Mol.-Gew. 340.

Es entsteht beim Erhitzen von Purpurinnatron mit Jodäthyl in geschlossenen Röhren auf 150°. Auf Zusatz von Alkohol zur Reactionsmasse scheiden sich Jodnatrium und rothe Krystallkörner von Triäthylpurpurin ab, welche in Alkohol wenig löslich sind.

Monobrompurpurin, $C_{14}H_7Br.O_5$.

Mol.-Gew. 335.

Digerirt man Purpurin mit bromhaltigem Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler, so entwickelt sich sofort Bromwasserstoff; zur vollständigen Bromirung ist jedoch eine Temperatur von 150° bis 200° erforderlich. Man erhält so das Monobrompurpurin als eine aus Eisessig in tiefrothen, glänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 276° liegt. Die Verbindung ist sowohl in Eisessig als in Alkohol schwerer löslich als Purpurin. In ihren sonstigen Eigenschaften ist sie demselben äusserst ähnlich, jedoch sublimirt sie fast ohne Zurücklassung von Kohle.

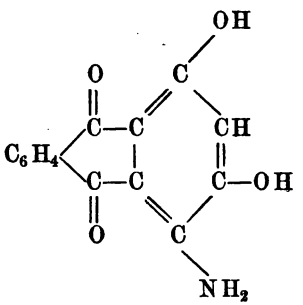
Purpuramid oder Purpureïn, $C_{14}H_5NH_2(OH)_2O_2$.

Mol.-Gew. 255.

Purpurin löst sich in Ammoniak mit schön rother Farbe und wird durch Säuren unverändert gefällt. Lässt man jedoch eine ammoniakalische Lösung 24 Stunden stehen oder erhitzt sie zum Sieden, so fällt auf Zusatz von Säuren nicht mehr Purpurin, sondern Purpuramid in rothvioletten Flocken aus.

Liebermann giebt zur Darstellung des Purpuramids folgenden Weg an: Eine filtrirte ammoniakalische Purpurinlösung wird im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt, wobei man auch rohes Purpurin anwenden kann, da beim Erhitzen, namentlich auf 200°, alles Pseudopurpurin zerstört, resp. in Purpurin übergeführt wird. Nach vollendeter Einwirkung filtrirt man den rothen Rohrinhalt, fällt mit Säure und nimmt den Niederschlag mit Barytwasser auf, wobei das noch unangegriffene Purpurin als unlöslicher Barytlack zurückbleibt. Aus der Lösung fällt man das Purpurinamid mit Säure und krystallisirt aus siedendem Alkohol um.

Bei der Reduction mit salpetriger Säure liefert es Purpuroxanthin und würde ihm demzufolge die folgende Structur zukommen:



Das Purpuramid löst sich in Natronlauge mit rother Farbe unter Ammoniakentwickelung. In kochendem Alkohol löst es sich mit rothvioletter Farbe und liefert nach dem Verdampfen des Alkohols fast schwarze, grünglänzende Krystalle, welche dem Murexid ähneln.

Wolle und Seide färbt es ohne Beize amaranthroth.

Purpurinhydrat.

Dieser Körper wurde von Schützenberger als orangener Farbstoff beschrieben und ist im Purpurin des Handels enthalten, aus welchem es auch von Rosenstiehl erhalten wurde.

Nach Schützenberger erhält man das Purpurinhydrat aus dem käuflichen Purpurin, indem man dasselbe mit heissem 85proc. Alkohol behandelt und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich etwas unreines Purpurin in feinen Nadeln ab, welche durch Filtration entfernt werden, während man das Filtrat durch Eindampfen concentrirt. Beim Erkalten erstarrt die verdampfte Masse zu einem Krystallbrei, welche abgepresst wird. Der abgepresste Rückstand wird in lauwarmem Alkohol gelöst und aus dieser Lösung scheidet sich nach dem Erkalten der orangene Farbstoff in sehr reinem Zustande ab. Verdampft man die ursprünglichen Abpresslaugen zur Trockne und zieht sie mit Benzol aus, so erhält man noch mehr des Farbstoffs, da dieser in Benzol unlöslich ist, während das Purpuroxanthin gelöst wird.

Nach Rosenstiehl erhält man das Purpurinhydrat durch Fällen einer Lösung von Purpurin in Alkali oder Alaunwasser mit Säure.

Das Purpurinhydrat ist in kochendem Benzol unlöslich, sehr leicht löslich aber in lauwarmem Alkohol. Aus einer concentrirten alkoholischen Lösung krystallisirt es entweder in kleinen orangenen Blättchen oder es scheidet sich als schleimige, grünlich glänzende krystallinische Masse ab. Beim Erhitzen geht es in Purpurin über. Gebeiztes Zeug färbt es in Tönen, welche jenen des Purpurins nach der Avivage gleichen und glaubt deshalb Rosenstiehl, dass das Purpurin auf der gefärbten Faser als Purpurinhydrat vorhanden sei. Die rosa Töne, welche mit Purpurin oder Purpurinhydrat erhalten werden, sind gleich echt, widerstehen aber dem Sonnenlichte nicht so gut als die rosa Töne, welche mit Alizarin dargestellt werden.

Pseudopurpurin, Purpurincarbonsäure, $C_{15}H_8O_7$.

Mol.-Gew. 300.

Das Pseudopurpurin wurde, obgleich es den grössten Theil des Handelspurpurins ausmacht, doch zuletzt entdeckt und zwar von Schützenberger und Schiffert im Jahre 1864. Die Entdecker gaben ihm die Formel $C_{20}H_{12}O_9$, während Gräbe und Liebermann es als ein tetrahydroxylirtes Anthrachinon betrachteten und ihm die Formel $C_{14}H_8O_6$ gaben. Diese Ansicht wurde unterstützt durch die Bildung von Phtalsäure bei der Oxydation und durch das Entstehen von Purpurin und Purpuroxanthin bei der Reduction des Pseudopurpurins. Dieser Ansicht entsprechend musste das Pseudopurpurin die vier Hydroxyle in einem und demselben Benzolring enthalten. Neueren Untersuchungen zufolge, welche namentlich von Plath, Rosenstiehl, Schunk und Römer ausgeführt wurden, ist jedoch die von Gräbe und Liebermann aufgestellte Formel nicht richtig, vielmehr ist das Pseudopurpurin als Purpurincarbonsäure und deshalb als ein Derivat des Methylanthracens zu betrachten. Hammerschlag glaubt jedoch,

dass dem Pseudopurpurin seiner leichten Abgabe von CO_2 wegen nicht das gewöhnliche Methylanthracen, sondern ein Methylanthracen zu Grunde liegt, in welchem die Methylgruppe benachbart zu einem der zwei Kohlenstoffatome der bindenden C_2O_2-Gruppe steht.

Zur Darstellung des Pseudopurpurins bedient man sich am besten des Purpurins, wie es nach der von E. Kopp angegebenen Methode erhalten wird. Letzteres wird zuerst mit lauwarmem Alkohol ausgezogen, der Rückstand in kalter, wässeriger, kohlensaurer Natronlösung gelöst, diese Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, wodurch das Purpurin als Hydrat und das Pseudopurpurin in sehr fein vertheiltem Zustande ausgeschieden werden. Man filtrirt ab und behandelt den Rückstand mit kaltem Alkohol, welcher das Purpurinhydrat löst, das Pseudopurpurin dagegen ungelöst zurücklässt. Durch Trocknen und Umkrystallisiren aus Benzol erhält man das Pseudopurpurin rein. Heisser Alkohol führt das Pseudopurpurin unter Kohlensäureabspaltung in Purpurin über und ist deshalb jedes Erhitzen zu vermeiden.

Der Krapplack des Handels besteht vorzugsweise aus der Thonerdeverbindung des Pseudopurpurins und kann deshalb auch zur Darstellung des letzteren verwandt werden, man kann es aber auch direct aus dem Krapp erhalten. Der gepulverte Krapp wird zuerst mit kohlensauremnatronhaltigen Wasser, dann mit reinem Wasser gewaschen. Der Rückstand wird mit einer wässerigen Alaunlösung digerirt, wobei die Temperatur 60° nicht übersteigen darf. Die Lösung färbt sich schön kirschroth mit gelber Fluorescenz, wird mit Schwefelsäure gefällt und der Farbstoff auf dieselbe Art wie das Kopp'sche Purpurin gereinigt.

Das Pseudopurpurin krystallisirt in schön rothen Täfelchen, welche, wenn völlig trocken, auf 160° C. erhitzt werden können, ohne sich zu zersetzen. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt es sich in Purpurin und Kohlensäure.

Chloroform und Benzol lösen es, selbst siedend, unverändert. Kaltes Wasser und kalter Alkohol lösen es schwierig. Warmes Wasser löst es in sehr fein vertheiltem Zustande ohne Veränderung, bei längerem Behandeln mit warmem Wasser tritt jedoch nach und nach Zersetzung ein. In alkoholischer Lösung geht diese Zersetzung schneller vor sich.

Kaustische Alkalien zersetzen es schon in der Kälte, wässerige Lösungen kohlensaurer Alkalien lösen es in der Kälte unverändert und aus dieser Lösung fällt Alkohol das Pseudopurpurin theils krystallinisch, theils als basisches Salz. Auch doppeltkohlensaure Natronlösung löst das Pseudopurpurin mit orangerother Farbe.

Das Pseudopurpurin färbt gebeiztes Zeug nur in destillirtem Wasser, der geringste Gehalt an kohlensaurem Kalk bewirkt eine Bildung von Kalksalz, welches nicht auf die Faser aufgeht. Die erhaltenen Farben gleichen sehr jenen, welche mit Alizarin erhalten werden, widerstehen aber nicht der Einwirkung der Seife. Schon früh hatte E. Kopp gefunden, dass die Färbekraft des käuflichen Purpurins bedeutend erhöht

werden könne, wenn man dasselbe mit etwa 3 Theilen Glycerin auf 150° bis 180° erhitzt, ohne sich jedoch Rechenschaft über den Grund dieser Zunahme an Färbekraft geben zu können. Heute wissen wir, dass bei dieser Behandlung das Pseudopurpurin unter Abspaltung von Kohlensäure in Purpurin übergeht, welches beständige Farben liefert. Anstatt Glycerin kann man auch Wasser oder Salzsäure anwenden und namentlich, wenn man das Pseudopurpurin mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 120° erhitzt, erhält man das Purpurin in schönen, fast schwarzrothen Krystallnadeln, welche hohe Färbekraft besitzen. Am leichtesten jedoch geht die Zersetzung des Pseudopurpurins beim Kochen mit Alkohol vor sich.

Aus den oben angegebenen Eigenschaften des Pseudopurpurins ergiebt es sich von selbst, in welchen Krappräparaten dasselbe vorhanden sein kann. Es findet sich im Krapp, *fleur de garance*, dem Krapplack und in dem nach E. Kopp's Methode erhaltenen Purpurin; es kann nicht existiren in den Garanceux, der Garancine und dem echten Purpurin.

Isopurpurin (Anthrapurpurin), $C_{14}H_8O_5$.

Mol.-Gew. 256.

Diese Verbindung wurde fast gleichzeitig, jedoch völlig unabhängig von Auerbach und Perkin entdeckt, von Letzterem Anthrapurpurin genannt und eingehender untersucht.

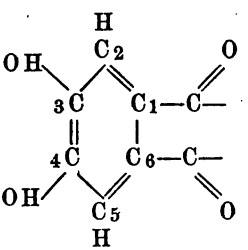
Auerbach stellte es aus dem sogenannten „künstlichen Purpurin" des Handels dar, indem er dasselbe zur Entfernung der Anthraflavinsäuren mit Kalkmilch auskochte, den Kalklack mit Säure zersetzte, auswusch, in Alkali löste und mit Chlorbaryum ausfällte. Etwa vorhandenes Alizarin bleibt hierbei als unlöslicher Lack zurück, während das Isopurpurin in Verbindung mit Baryum in Lösung geht. Durch wiederholtes Zersetzen mit Säure und Ueberführen in den Barytlack erhält man das Isopurpurin ziemlich rein, völlig reinigt man es durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol.

Perkin erhielt sein Anthrapurpurin aus künstlichem Alizarin, welches aus Dichloranthracen nach der von ihm gefundenen Methode dargestellt war. Er löste dieses künstliche Alizarin in verdünnter kohlensaurer Natronlösung und schüttelte mit frisch gefälltem Thonerdehydrat. Das Alizarin scheidet sich als unlöslicher Thonerdelack ab, welcher abfiltrirt wird, und aus dem Filtrat fällt man Anthrapurpurin mit Säure, filtrirt, wäscht und trocknet. Zur Reinigung behandelt man das Rohproduct mehrere Male mit kochendem Alkohol, worin das Anthrapurpurin schwer löslich sein soll, führt es hierauf in das Natronsalz über, wäscht dasselbe mit Alkohol, zersetzt es mit Säure, löst in Natronlauge, fällt mit Chlorbaryum, wäscht das Baryumsalz mit Wasser oder zersetzt

es mit Salzsäure und krystallisirt den Farbstoff schliesslich nach dem Filtriren und Trocknen mehrere Male aus Eisessig um.

Diese beiden Wege zur Gewinnung des Isopurpurins sind sehr umständlich und liefern schliesslich doch nur geringe Mengen des reinen Körpers. Leichter lässt es sich aus der β-Anthrachinondisulfosäure, welche in jeder beliebigen Menge leicht rein dargestellt werden kann, erhalten. Wird dieselbe, am besten im geschlossenen Rohre, mit etwa 4 Theilen Aetznatron und $^1/_{10}$ Theil chlorsaurem Kali auf etwa 180° bis 200° erhitzt, so liefert sie, indem sich als Zwischenproduct zuerst Isoanthraflavinsäure bildet, als Endproduct Isopurpurin. Geht man hierbei von der chemisch reinen β-Disulfosäure aus, so ist auch das erhaltene Isopurpurin direct fast chemisch rein. Am besten krystallisirt man es nochmals aus Eisessig um.

Schmilzt man das Isopurpurin in der Silberschale mit Aetzkali weiter, so geht nach und nach die rothe Farbe der Schmelze in eine gelbbraune über. Zersetzt man die in Wasser gelöste Schmelze mit Säuren, so scheiden sich braune Flocken aus, welche aus Anthrachinon und einem, wie es scheint, höher hydroxilirten Anthrachinon bestehen. Aus dem Filtrat kann man in nicht unbedeutender Menge Protocatechusäure erhalten. Die Bildung der Protocatechusäure giebt Aufschluss über die Stellung der Hydroxile des einen Benzolkerns, dieselben müssen einander benachbart, zu den beiden verbindenden Kohlenstoffatomen in der Stellung 1, 3, 4 stehen:



Welcher Oxybenzoësäure der andere Benzolkern entspricht, konnte noch nicht festgestellt werden, Salicylsäure jedoch war in dem Schmelzproducte nicht vorhanden, auch wenn die Schmelze mit Natronhydrat an Stelle von Kalihydrat ausgeführt wurde.

Das Isopurpurin krystallisirt in orangefarbenen, wasserfreien Nadeln und löst sich leicht in siedendem Alkohol. In kochendem Wasser ist es etwas löslich, bei fortgesetztem Kochen färbt sich die Lösung roth, jedenfalls von äusserst geringen Spuren Kalk herrührend, welche in jedem gewöhnlichen destillirten Wasser vorhanden sind. In Aether löst es sich schwierig, leicht in siedendem Eisessig, woraus es sich beim Erkalten in schönen, sternförmig vereinigten Nadeln abscheidet. Concentrirte Schwefelsäure, wenn völlig rein, löst es mit schmutzig violetter Farbe, enthält aber die Schwefelsäure die geringste Spur salpetriger

Säure, so ist die Lösung prachtvoll rothviolett. Kalilauge löst es mit violettrother Farbe, ähnlich, aber etwas röther, einer Alizarinlösung. Die Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser violett. In heissem Barytwasser löst es sich schwierig, diese Lösung zeigt Absorptionsbänder. Ammoniak löst es mit violetter Farbe, ebenso kohlensaures Natron. In kochender Alaunlösung ist es sehr wenig löslich, die Lösung ist röthlich gelb und beim Erkalten scheidet sich das Isopurpurin fast vollständig wieder ab. Alkoholisches Bleiacetat fällt aus der alkoholischen Lösung des Isopurpurins einen purpurfarbenen Niederschlag, der sich beim Kochen mit überschüssigem Bleiacetat mit violetter Farbe löst. Alkoholisches Kupferacetat giebt eine schöne, violette Lösung.

Die alkalische alkoholische Lösung zeigt Absorptionsbänder, welche sehr denen des Alizarins gleichen. Es sublimirt in gelborangenen Nadeln unter theilweiser Zersetzung und schmilzt über 360°.

Gebeiztes Zeug färbt es in dem Alizarin ähnlichen Tönen, doch ist das mit Thonerde entstehende Roth etwas gelber, reiner Scharlach, und zeigt mehr Feuer als die mit Alizarin entstehenden Farben. Das mit Eisenbeizen erhaltene Violett ist grauer, schieferfarben und von wenig Werth.

Mit Essigsäureanhydrid gekocht, bildet sich Triacetylisopurpurin, welches in blassgelben Täfelchen krystallisirt und bei 220° bis 222° schmilzt.

Beim Erhitzen von Isopurpurin mit Ammoniak auf 160° bis 180° erhält man eine purpurne Lösung, die beim Ansäuern chocoladenfarbene Flocken fallen lässt. Die Substanz ist Isopurpurinamid, also isomer mit Amidoalizarin. Es ist nicht sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Lösung in Alkohol ist von klarer, dunkel orangerother Farbe. Lösungen von Alkali und alkalischen Erden lösen es mit purpurner Farbe, kochende Aetzkalilösung zersetzt es nicht, Beizen färbt es nicht an.

Durch salpetrige Säure wird es in siedender alkoholischer Lösung in Isoanthraflavinsäure zurückverwandelt.

Flavopurpurin, $C_{14}H_8O_5$.

Mol.-Gew. 256.

Das Flavopurpurin aus dem im Handel vorkommenden Product darzustellen, ist ziemlich schwierig, da es in seinen Eigenschaften sehr dem Isopurpurin ähnelt. Besser ist es von der α-Anthrachinondisulfosäure auszugehen und genau so zu verfahren, wie beim Isopurpurin angegeben wurde. Zweckmässig ist es, die Temperatur der Schmelze möglichst schnell zu steigern, um die Bildung der Anthraflavinsäure so viel als möglich zu verhindern, da dieselbe nur äusserst schwierig in Flavopurpurin übergeführt wird.

Das Flavopurpurin krystallisirt in wasserfreien, gelben Nadeln, welche sich fast nicht in Wasser lösen, leicht löslich aber in kaltem Alkohol sind. Aether löst nur wenig, reichlicher wird es gelöst von kochendem Eisessig, woraus es sich beim Erkalten in sternförmig vereinten Nadeln abscheidet. Vollständig reine Schwefelsäure löst es mit schön rother Farbe, die geringste Spur salpetriger Säure macht die Lösung rothbraun. Die Lösung in Alkali ist röther, als jene des Isopurpurins, auf Zusatz von Wasser wird sie schmutzig gelbroth und schliesslich verschwindet die Färbung ganz. In heissem Barytwasser löst es sich wenig mit rothvioletter Farbe und diese Lösungen zeigen in dickeren Schichten ein Absorptionsband. In Ammoniak löst es sich mit rothgelber Farbe, diese Lösung zeigt keine Absorptionsbänder. In kohlensaurem Natron löst es sich mit gelbrother Farbe. Alkoholisches Bleiacetat giebt einen rothbraunen Niederschlag, der sich sehr wenig in überschüssigem Bleiacetat mit rother Farbe löst. Alkoholisches Kupferacetat giebt eine rothe Lösung; in Alaunlösung ist es fast unlöslich.

Der Schmelzpunkt des Flavopurpurins liegt über 330°; es sublimirt in langen Nadeln, welche dem sublimirten Alizarin ähneln. Gebeiztes Zeug färbt es an. Die mit Thonerde erhaltenen Töne sind bedeutend gelber als die mit dem Isopurpurin entstehenden, mit Eisenbeizen entsteht ein sehr rothes Violett. Während in der Färberei das Isopurpurin hauptsächlich zum Druck verwandt wird, verwendet man das Flavopurpurin mehr in der gewöhnlichen und Türkischroth-Färberei.

Die alkalische Lösung des Flavopurpurins zeigt zwei Absorptionsbänder, die weiter vom Roth entfernt sind, und eins im Blau.

Diacetylflavopurpurin, $C_{14}H_5.(OH).(O.C_2H_3O)_2O_2$.

Mol.-Gew. 340.

Kocht man Flavopurpurin mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, so löst sich nach kurzer Zeit alles auf, und lässt man jetzt erkalten, so gesteht die Lösung zu einem Brei goldgelber Blättchen. Dieselben lösen sich schwer in Eisessig, noch schwieriger in Alkohol. Das Diacetylflavopurpurin schmilzt bei 238°, beginnt bei 125° zu sublimiren und wird leicht von verdünnter Kalilauge und Ammoniak zersetzt.

Triacetylflavopurpurin, $C_{14}H_5(O.C_2H_3O)_3O_2$.

Mol.-Gew. 382.

Es findet sich in den Mutterlaugen vom Diacetylflavopurpurin, wird aber am besten dargestellt durch Erhitzen von Flavopurpurin mit Essigsäureanhydrid auf 180° bis 200°. Es ist in Eisessig ziemlich leicht löslich, krystallisirt in schwefelgelben Nadeln, die bei 150° sublimiren und

bei 195° bis 196° schmelzen. Von kalten Alkalilaugen wird es nicht verändert, beim Kochen mit denselben aber in die Componenten zerlegt.

Dibenzoylflavopurpurin, $C_{14}H_5(OH)(O.C_7H_5O)_2.O_2$.
Mol.-Gew. 464.

Kochendes Benzoylchlorid wirkt leicht auf Flavopurpurin ein. Die Lösung wird tief braun, bald undurchsichtig. Man unterbricht dann die Einwirkung und kocht das Reactionsproduct zu wiederholten Malen mit Wasser aus. Der Rückstand wird aus Eisessig krystallisirt, bis man kleine, sternförmig gruppirte Nadeln von blassgelber Farbe erhält, die bei 208° bis 210° C. schmelzen. In Alkohol ist die Verbindung sehr schwer löslich.

Tribromflavopurpurin, $C_{14}H_2Br_3(OH)_3O_2$.
Mol.-Gew. 493.

Brom wirkt auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Flavopurpurin nicht ein, wohl aber auf eine siedende Lösung des Flavopurpurins in Eisessig. Nach dem Erkalten erhält man prächtige, orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 284°. Sie sind schwer löslich in Eisessig; Natronlauge löst sie mit einer Farbe, die mehr dem Alizarin als dem Flavopurpurin ähnelt. Die Lösung zeigt dieselben Bänder, wie eine alkalische Alizarinlösung. Beim Schmelzen sowie beim Sublimiren tritt Zersetzung ein.

Oxychrysazin, $C_{14}H_8O_5$.
Mol-Gew. 256.

Das Oxychrysazin wurde zuerst von Liebermann und Giessel durch Schmelzen des Chrysazins mit Alkali erhalten, später von Liebermann und Dehnst beim Schmelzen der χ- und ϱ-Anthrachinondisulfosäuren mit Alkali gewonnen und als identisch mit dem von Schunk und Römer beschriebenen Oxyanthrarufin erkannt.

Beim Schmelzen der χ- und ϱ-Anthrachinonsulfosäuren mit Alkali entstehen zuerst Chrysazin und Anthrarufin, bei stärkerem Erhitzen wird dann die Schmelze indigblau und eine in Wasser gelöste Probe ist nicht mehr roth, sondern blau, ein Zeichen, dass sich Oxychrysazin gebildet hat. Hat die Schmelze die blaue Farbe angenommen, so darf man nicht länger erhitzen, da sonst Zersetzung unter Bildung von Salicylsäure und Metaoxybenzoësäure eintritt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und durch Säuren das Oxychrysazin in braunen Flocken gefällt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren dieser braunen Flocken erhält man

das Oxychrysazin als kleine, röthliche Nadeln, welche sublimirt ebenfalls rothe Nadeln bilden.

Das Oxychrysazin löst sich in verdünnter Natronlauge mit blau- bis fast rothvioletter Farbe, in concentrirter Natronlauge mit rein kornblumenblauer Farbe. Aus seiner Lösung in kohlensaurem Natron wird es durch Alaun fast vollständig gefällt. Barytwasser fällt es aus der alkalischen Lösung als blaue Flocken. Gebeiztes Zeug färbt es in Tönen, welche zwischen jenen des Alizarins und Purpurins liegen.

Liebermann und Dehnst bestimmten die Absorptionsbänder des Oxychrysazins mittelst eines grossen Spectroskops, für welches D bei 50, C bei 35, B bei 28, Ca_α bei 42, Ca_β bei 61 lag. Sie fanden, dass die verdünnte violette Lösung des Oxychrysazins Streifen liefere, welche mit den Alizarinbändern ziemlich zusammenfallen, nahe bei der D-Linie liegen und bei concentrirten Lösungen nur das Stück zwischen 30 und 40 frei lassen. Die concentrirte blaue Lösung zeigte eine Verdunkelung bis 25, einen Hauptstreifen bei 30 bis 35 und verwaschene Streifen bei 40 bis 47 und 50 bis 56.

Triacetyloxychrysazin, $C_{14}H_5O_2(O.C_2H_3O)_3$.

Mol.-Gew. 382.

Es bildet hellgelbe Nadeln, die in Natronlauge unlöslich sind und bei 192° bis 193° C. schmelzen.

Tetraoxyanthrachinone.

Von den Tetraoxyanthrachinonen sind bis jetzt drei bekannt, von denen jedoch nur Eines aus dem Anthracen selbst dargestellt worden ist. Das Anthrachryson entsteht aus Dioxybenzoësäure und muss wie das Rufiopin, welches aus der Opiansäure entsteht, in jedem Benzolring zwei Hydroxylgruppen enthalten. Versuche, welche Klobukowsky anstellte, um durch Einwirkung von Gallussäure auf Salicylsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure ein Tetraoxyanthrachinon zu erhalten, ergaben negative Resultate, da nur Rufigallussäure, ein Hexaoxyanthrachinon, erhalten wurde.

Oxypurpurin, $C_{14}H_8O_6$.

Mol.-Gew. 272.

Es wurde von Diehl beim Schmelzen von Tribromanthrachinon mit Aetzkali bei einer Temperatur von 240° erhalten. Wendet man

Aetznatron zum Schmelzen an, so bildet es sich nicht, sondern es entsteht nur Purpurin. Es löst sich in Natron- oder Kalilauge mit braunrother Farbe, ebenso in kohlensaurem Natron oder Ammoniak. Es schmilzt noch nicht bei 290°, sublimirt bei höherer Temperatur als brauner Anflug. In Alkohol und Wasser ist es kaum löslich, verhältnissmässig leicht löslich in Eisessig; bei sehr langsamem Abkühlen dieser Lösung scheidet es sich in kleinen braunrothen Warzen ab. Beizen färbt es nur schwach an.

Mit Essigsäureanhydrid bildet es, wenn auf 225° erhitzt, eine Acetylverbindung, deren Schmelzpunkt über 240° liegt.

Anthrachryson, $C_6H_2(OH)_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_6H_2(OH)_2$.

Mol.-Gew. 272.

Es entsteht beim Erhitzen von Dioxybenzoësäure mit 4 Theilen Schwefelsäure auf 140°. Es krystallisirt aus Alkohol in schönen gelbrothen Nadeln, welche bei 320° schmelzen, in Wasser sehr wenig löslich sind und sich auch in Alkohol und Aether nur schwer lösen. Kali- und Natronlauge lösen es mit rother Farbe.

Rufiopin, $C_{14}H_8O_6$.

Mol.-Gew. 272.

Dieser Farbstoff wurde von Liebermann und Chojnacki durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Opiansäure erhalten. Zur Darstellung erhitzt man einen Theil Opiansäure mit 30 Theilen concentrirter Schwefelsäure im Sandbade auf 180°, wobei die Flüssigkeit eine violette Farbe annimmt. Nach dem Erkalten giesst man die schwefelsaure Lösung in Wasser, wodurch der Farbstoff als schwarze Flocken ausgeschieden wird. Durch wiederholtes Lösen in Natronlauge und Fällen mit Säure erhält man den Körper als gelbbraune Masse. Beim Umkrystallisiren aus Aether erhält man es als gelbrothe Krystallkrusten, welche durch abermaliges Lösen in Natron, Fällen mit Säure und Krystallisiren aus Aether völlig rein erhalten werden.

Beim Destilliren mit Zinkstaub liefert es Anthracen. In Kalilauge löst es sich mit rother Farbe wie Purpurin, unterscheidet sich aber von diesem sowohl als vom Alizarin durch die violettrothe Farbe seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure, welche sehr der Lösung der Rufigallussäure gleicht. Die letztere löst sich jedoch in Kalilauge mit blauer Farbe und wird beim Stehen dieser Lösung an der Luft schnell abgeschieden, während die Lösung des Rufiopins unter diesen Umstän-

den nicht verändert wird. Mit Blei- und Barytsalzen liefert die alkalische Rufiopinlösung Niederschläge.

Gebeiztes Zeug färbt das Rufiopin in Tönen, welche mehr jenen mit Rufigallussäure entstehenden als den mit Alizarin erhaltbaren gleichen.

Rufigallussäure, $C_{14}H_8O_8$.

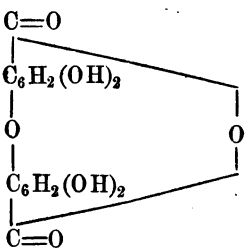
Mol.-Gew. 304.

Sie wurde zuerst von Robiquet beim Behandeln von Gallussäure mit 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure bei 140° erhalten. Robiquet nahm an, dass die Rufigallussäure aus der Gallussäure unter Austritt von Wasser nach der Formel $C_7H_6O_5 - H_2O = C_7H_4O_4$ entstände.

Löwe verwarf jedoch diese Formel wegen der Entwickelung von schwefliger Säure und Kohlensäure während der Reaction, jedoch bilden sich diese Körper wahrscheinlich durch völlige Zersetzung eines Theiles der Gallussäure durch die Schwefelsäure und haben nichts mit der Bildung der Rufigallussäure zu thun. Er schlug die Formel $C_{10}H_6O_6$ vor.

Jaffé, welchem es gelang, die Rufigallussäure durch Reduction mit Zinkstaub in Anthracen überzuführen, verdoppelte die Formel Robiquet's und betrachtete die Rufigallussäure als Hexaoxyanthrachinon, $C_{14}H_8O_8$.

Lauth und Grimaux bestritten die Richtigkeit dieser Formel, und Schiff, welcher die Rufigallussäure als ein Aetheranhydrid der Gallussäure betrachtete, gab ihr folgende Construction:



Die Richtigkeit dieser Formel glaubte Schiff besonders dadurch bestätigt, dass es bis zu jener Zeit noch nicht gelungen war, den genauen Nachweis zu liefern, ob die Acetylverbindung eine Tetra- oder Hexaacetylverbindung sei, und weil alle Untersuchungen für eine Tetraacetylverbindung sprechen. Nach dieser Formel war jedoch die Entstehung von Anthracen nicht erklärbar, vielmehr hätte bei Reduction nicht Anthracen, sondern Phenanthren entstehen müssen:

$$O\begin{cases} C_6H_2(OH)_2CO \\ C_6H_2(OH)_2CO \end{cases}O + 9Zn + H_2O = \begin{matrix} C_6H_4.CH \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4.CH \end{matrix} + 9ZnO.$$

Klobukowsky und Nölting wiederholten Jaffé's Versuche und bestätigten dessen Angaben. Sie erhielten Anthracen bei der Reduction mit Zinkstaub, und endlich gelang es auch Klobukowsky, die Gegenwart von sechs Hydroxylen nachzuweisen, einestheils durch die Darstellung und Analyse der Hexaäthylrufigallussäure, anderentheils durch die Analyse der Acetylverbindung. Er zersetzte nämlich die Acetylverbindung mit Kalilauge in einer Atmosphäre von Wasserstoff, fällte die Rufigallussäure mit Säure und wog die ausgeschiedene Säure. Die erhaltene Menge Rufigallussäure bewies, dass die Acetylverbindung eine Hexaacetylrufigallussäure ist. War hierdurch schon die Anthrachinonformel der Rufigallussäure sehr wahrscheinlich geworden, so wurde sie durch die später ausgeführte Reduction der Rufigallussäure zu Alizarin unzweifelhaft bewiesen. Die Rufigallussäure ist also ein Hexaoxyanthrachinon, in welchem je drei Hydroxylgruppen in einem Benzolringe enthalten sind, und müssen diese Hydroxylgruppen, wie die der Gallussäure, die gegenseitige Stellung 1, 2, 3 besitzen.

Nach Wagner erhält man die Rufigallussäure, wenn ein Theil Gallussäure mit 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure langsam auf 140° erhitzt wird. Nach Löwe soll aber zur völligen Ueberführung in Rufigallussäure schon die Temperatur des Wasserbades genügen. Die rothe Lösung wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen, wodurch sich ein rothbrauner Niederschlag theils flockig, theils körnig krystallinisch ausscheidet. Durch Decantation und Waschen mit Wasser befreit man den Niederschlag von der Säure. Die kleinen glänzenden Krystalle verlieren bei 120° ihr Krystallwasser. Stärker erhitzt, sublimirt die Rufigallussäure in zinnoberrothen Prismen. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, wenig löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in Aceton mit brauner Farbe. Alkalien lösen sie mit blauer Farbe bei Luftabschluss, bei Luftzutritt bilden sich braune Zersetzungsproducte. Beim Uebergiessen mit Ammoniak färbt sie sich roth. Barytwasser verwandelt sie ohne sie zu lösen in eine indigblaue Masse. Trägt man die Rufigallussäure in schmelzendes Kali ein, so färbt sich dasselbe erst schön grün, später indigblau. Bei Zusatz von Wasser löst sich die Schmelze mit blauer Farbe und wird unter Bildung von Oxychinon zersetzt.

Sie löst sich in kalter rauchender Salpetersäure, sowie in schwächerer beim Erwärmen unter Entwickelung grosser Mengen Kohlensäure und Oxalsäure. Rauchende Schwefelsäure löst die Rufigallussäure mit dunkelpurpurrother Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt die Rufigallussäure wieder unzersetzt aus. Beim Erhitzen tritt eine tiefer gehende Zersetzung ein und schweflige Säure entweicht. Mit Schwefelsäureanhydrid zerfliesst die Rufigallussäure zu einem violett gefärbten dicken Brei, scheidet sich aber auf Zusatz von Wasser wieder unverändert ab. Eine Sulfosäurebildung findet, selbst beim Behandeln mit Schwefelsäureoxychlorid, nicht statt.

Bei der Destillation mit Kalk oder Baryt entweicht ein geruchloses, brennbares Gas und es bilden sich weisse, naphtalinartig riechende Blättchen. Die Umsetzung zu Naphtalin könnte möglicherweise folgender Gleichung entsprechend vor sich gehen:

$$C_{14}H_8O_8 + 4CaO = C_{10}H_8 + 4CaCO_3.$$

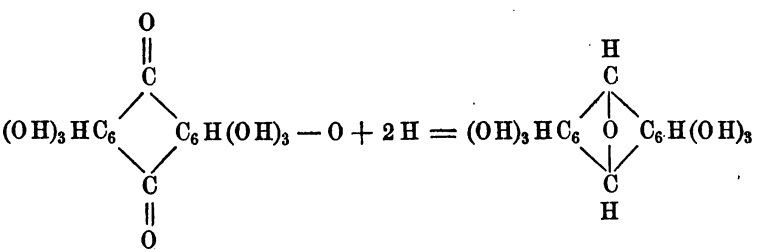
Der grösste Theil der Rufigallussäure wird jedoch verkohlt.

Mit Zinkstaub erhitzt liefert sie Anthracen. Gebeiztes Zeug färbt sie in schmutzigen unreinen Tönen, welche insofern den Alizarinfarben ähneln, als die mit Thonerdebeizen erhaltenen Farben an Roth, die mit Eisenbeizen erhaltenen an Violett erinnern.

Widman führte die Rufigallussäure durch Reduction mit Natriumamalgam in Alizarin über.

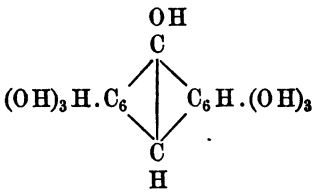
Wird Rufigallussäure mit Jodwasserstoffsäure (1,96 specif. Gew.) und etwas weissem Phosphor am Rückflusskühler allmälig bis zum Sieden erhitzt, so verwandelt sich die anfangs braune Masse nach 1 bis 2 Stunden in eine gelbe, während sich im Rückflusskühler Jodphosphonium absetzt. Die breiige gelbe Masse wird in viel Wasser vertheilt und das Lösliche von dem Unlöslichen durch sorgfältiges Auswaschen getrennt. Die so erhaltenen kleinen Nädelchen werden nach dem Trocknen mit Essigsäureanhydrid mehrere Mal ausgekocht und die so erhaltene krystallinische Verbindung nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig in kleinen grünlichgelben Nadeln erhalten. Die Lösung in Eisessig zeigt eine prachtvolle blaue Fluorescenz, selbst bei sehr grosser Verdünnung.

Schwefelsäure löst die Verbindung anfangs mit grüner, dann mit blauer Farbe; Natronlauge mit grüner, dann mit brauner Farbe auf. Wasser fällt aus beiden Lösungen dunkelgefärbte Flocken aus. Nach der Analyse kommt dieser Verbindung die Formel $C_{14}H_{10}O_7$ zu, welche auch durch die Analyse der Acetylverbindung bestätigt wurde. Hiernach würde bei der Reduction ein O der C=O-Gruppe in der Rufigallussäure eliminirt und die freiwerdenden Valenzen durch H ersetzt. Die Formeln könnten demnach sein:



Rufigallussäure

oder



wovon die letztere dem von Liebermann und Topf durch Reduction von Anthrachinon mit Jodwasserstoff erhaltenen Anthranol entsprechen würde.

Behandelt man Rufigallussäure mit Monochloracetylchlorid, so tritt nur ein Monochloracetylrest ein und es entsteht die Verbindung $C_{14}H_7O_8.C_2H_2.Cl.O$.

Wird Rufigallussäure mit Jodmethyl bei Gegenwart von Kali, Wasser und etwas Methylalkohol einige Stunden lang auf 120° bis 130° erhitzt, so entsteht eine rothe, in Wasser unlösliche Masse, die durch Umkrystallisiren aus Essigäther rein erhalten wird. Diese in prachtvollen, goldglänzenden Blättchen oder lanzettförmigen Nadeln krystallisirende Verbindung, deren Analyse auf eine Tetramethylrufigallussäure hinweist, ist in Aether unlöslich, schwer löslich in kochendem Alkohol, woraus sie sich beim Erkalten fast vollständig abscheidet. Leicht löslich in Essigäther und Eisessig. Concentrirte Kali- und Natronlauge lösen sie schwer und erst beim Kochen mit rother Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst sie leicht mit carmoisinrother Farbe, Wasser fällt die Verbindung unverändert wieder aus. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 220°.

Mit Jodäthyl auf dieselbe Weise behandelt, giebt die Rufigallussäure Tetraäthylrufigallussäure, einen aus kochendem Alkohol in schönen rubinrothen Nadeln krystallisirenden Körper. Sie ist ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol, beim Erkalten fast völlig auskrystallisirend, schwer löslich in Aether, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Essigäther und heissem Eisessig. Concentrirte Kali- oder Natronlauge lösen die Verbindung beim Kochen nur schwierig mit rother Farbe, Wasser fällt aus der Lösung weisse Flocken. Der Schmelzpunkt liegt etwas über 180°.

Lässt man auf diese Tetraäthylrufigallussäure von Neuem Jodäthyl einwirken, so bildet sich Hexaäthylrufigallussäure, eine für die Theorie der Rufigallussäure höchst wichtige Verbindung, da sie im Verein mit der Hexaacetylverbindung die Gegenwart von sechs Hydroxylen beweist. Sie bildet gelbe Nadeln, ist leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und heissem Eisessig. Natron und Kalilauge lösen sie gar nicht, concentrirte Schwefelsäure carmoisinroth, Wasser fällt sie aus dieser Lösung in gelben Flocken. Der Schmelzpunkt liegt über 140°.

Oxyderivate des Methylanthrachinons.

Von diesen Derivaten sind bis jetzt drei bekannt, welche jedoch bis jetzt noch nicht künstlich erhalten worden sind. Sie wurden im Rhabarber, mehreren Flechten etc. gefunden und stehen zu einander in ähnlichen Beziehungen wie das im Krapp vorkommende Alizarin und Purpurin.

Chrysophansäure, $C_{15}H_{10}O_4$.

Mol.-Gew. 254.

In ihren ersten Publicationen schrieben Gräbe und Liebermann der Chrysophansäure die Formel $C_{14}H_8O_4$ zu und betrachteten sie als ein Isomeres des Alizarins. Sie wurden zu dieser Annahme bestimmt durch die Beobachtung, dass beim Destilliren der Chrysophansäure mit Zinkstaub ein dem Anthracen sehr ähnlicher Körper entsteht und weil sie beim Analysiren der Chrysophansäure Zahlen erhielten, welche sehr nahe mit den vom Alizarin verlangten übereinstimmten. Späterhin wiederholte Liebermann in Gemeinschaft mit Fischer seine Arbeiten über die Chrysophansäure und sie fanden, dass der bei der Reduction mit Zinkstaub entstehende Kohlenwasserstoff nicht Anthracen, sondern Methylanthracen sei und dass deshalb die Chrysophansäure ebenfalls vom Methylanthracen derivire.

Die Chrysophansäure findet sich in den verschiedenen Rhabarberwurzeln, in den Wurzeln verschiedener Rumexarten als *Rumex obtusifolius, patientia, palustris* etc. in mehreren Flechten, *Parmelia paricina* etc., in den Sennesblättern u. s. w. Sie wurde früher in ziemlich unreinem Zustande aus diesen Pflanzentheilen erhalten und je nach dem Material, aus welchem sie dargestellt war, als Rhëin, Rhabarber-Gelb, Phaeoretin, Erythrosetin, Rhaponticin, Rumicin, Lapathin, Parietin etc. beschrieben.

Rochleder, welcher zuerst den Namen Chrysophansäure einführte, verfuhr zur Darstellung derselben auf folgende Weise. Der Rhabarber oder die Flechte wird mit sehr verdünntem Alkohol, welchem etwas Kalilauge zugefügt ist, extrahirt, filtrirt, der Rückstand gepresst und ein Strom Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt, in 50procentigem Alkohol gelöst, mit wenig Kalilauge gemischt, filtrirt und das Filtrat mit Essigsäure gefällt. Der Niederschlag wird gesammelt, in kochendem Alkohol gelöst und heiss filtrirt. Das Filtrat wird mit Wasser gemischt und die abgeschiedene Säure durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Nach Warren de la Rue extrahirt man Rhabarber mit Benzol, destillirt das Benzol ab und lässt, wenn das meiste Benzol übergegangen

ist, den Rückstand erkalten. Es scheidet sich unreine Chrysophansäure krystallinisch aus, welche in siedendem Benzol umgelöst, filtrirt, beim Erkalten auskrystallisirt und durch Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhalten wird.

Batka behandelt Rhabarber oder Sennesblätter mit Kalilösung, filtrirt und fällt aus dem Filtrat die Chrysophansäure mit Salzsäure. Der Niederschlag wird auf dem Filter gewaschen, gut getrocknet, mit Chloroform extrahirt und letzteres verdampft. Die Chrysophansäure hinterbleibt hierbei als schön gelbe, körnige Krystalle.

Als besonders vortheilhaft zur Gewinnung der Chrysophansäure schlagen endlich Liebermann und Seidler die Goarinde oder vielmehr das aus dieser erhaltene Chrysarobin vor. Man übergiesst Chrysarobin mit ziemlich verdünnter Kalilauge und leitet, während man die Oberfläche durch Schütteln fortwährend erneuert, Luft durch die Mischung, bis alles Chrysarobin gelöst ist und die Flüssigkeit den gleichmässigen rothen Ton einer reinen alkalischen Chrysophansäurelösung angenommen hat. Hierauf fällt man mit Säure, wäscht und trocknet den Niederschlag und erschöpft ihn im Extractionsapparat mit Ligroïn, woraus die Substanz in hübschen, gelben Blättchen krystallisirt.

Die Chrysophansäure bildet goldgelbe oder orangerothe Krystallmassen mit goldenem Reflex, welche dem krystallisirten Jodblei ähneln. Aus Benzol krystallisirt sie in sechsseitigen, monoklinen Tafeln von orangener Farbe; aus Eisessig, Alkohol und Amylalkohol scheidet sie sich in moosartigen Aggregaten ab. Sie ist geruchlos und fast geschmacklos, kaum löslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem. In kaltem Aether und Alkohol löst sie sich mit gelber Farbe, und zwar löst sich ein Theil Chrysophansäure in 224 Theilen siedendem Alkohol von 86 Proc. oder in 1125 Theilen Alkohol von 30 Proc. In wässerigen Alkalien löst sie sich wenig mit rother Farbe, welche durch Säuren in eine gelbe verwandelt wird. Die alkalische Lösung kann zur Trockne verdampft werden, ohne dass Zersetzung eintritt; bei einem bestimmten Punkte der Concentration jedoch scheidet sich das Natronsalz in blauen Flocken mit violettem Reflex aus.

Die Chrysophansäure schmilzt bei 162° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bei höherer Temperatur wird ein Theil der Säure zersetzt, während ein anderer in goldgelben Nadeln sublimirt. Sie löst sich ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure; concentrirte Salpetersäure verwandelt sie beim Kochen in die der Chrysamminsäure sehr ähnliche Tetranitrochrysophansäure. Kalilauge hat kaum einen zersetzenden Einfluss auf die Chrysophansäure. Nach Warren de la Rue wird die rothe alkalische Lösung der Chrysophansäure beim Concentriren blau. Beim Verdünnen mit Wasser jedoch entsteht wieder eine rothe Lösung und Säuren fällen aus dieser unveränderte Chrysophansäure. Bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat wird die Chrysophansäure zersetzt und ein stark fluorescirender Körper gebildet.

Die Ammoniakverbindung wird beim Kochen mit Wasser zersetzt und Chrysophansäure scheidet sich ab. Phosphorpentachlorid liefert Chlorderivate, welche beim Kochen mit Wasser wieder in Chrysophansäure übergehen.

Die Chrysophansäure ist eine sehr schwache Säure, die Salze der Alkalien sind blau oder violett und scheiden sich beim Concentriren der wässerigen Lösungen in blauen Flocken ab. Die Kalk- und Barytsalze werden erhalten, wenn eine alkalische Chrysophansäurelösung mit Chlorcalcium oder Chlorbaryumlösung versetzt wird. Sie sind unlöslich in Wasser und zersetzen sich beim Liegen an der Luft durch Absorption von Kohlensäure. Wird eine Lösung von Chrysophansäure mit einer alkoholischen Lösung von basischem Bleiacetat versetzt, so bildet sich ein geringer weisslicher Niederschlag, welcher beim Kochen wieder verschwindet. Später scheiden sich carminrothe Flocken aus, welche in Wasser unlöslich sind und durch Alkohol zersetzt werden.

Acetylchrysophansäure, $C_{15}H_8O_2(O.C_2H_3O)_2$.

Mol.-Gew. 338.

Diese Verbindung entsteht, wenn Chrysophansäure mit Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbad erhitzt wird. Sie scheidet sich in schwach gelben Krystallen aus, welche in verdünntem Alkohol löslich sind und sich bald in Chrysophansäure und Essigsäure zersetzen. Sie schmelzen bei 202° bis 204°.

Benzoylchrysophansäure, $C_{15}H_8O_2(O.C_7H_5O)_2$.

Mol.-Gew. 462.

Sie entsteht, wenn Chrysophansäure in fast kochendes Benzoylchlorid eingetragen wird. Die entstehende krystallinische Masse wird abgepresst und bildet Krystalle mit seidenartigem Glanz. In Alkohol ist sie wenig löslich, leichter in Benzol, woraus sie in langen, unregelmässigen, hexagonalen Prismen krystallisirt. Beim Erhitzen auf 200° schmilzt sie zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder erstarrt und beim Erhitzen auf höhere Temperatur gelbe Dämpfe abgiebt. Ammoniak und wässerige Kalilauge verändern sie nicht, alkoholisches Kali jedoch zersetzt sie sofort. Das letztere sowohl als concentrirte Schwefelsäure zersetzen sie in Chrysophansäure und Benzoësäure.

Tetranitrochrysophansäure, $C_{15}H_6(NO_2)_4O_4$.

Mol.-Gew. 434.

Chrysophansäure löst sich beim Uebergiessen mit rauchender Salpetersäure leicht auf, es findet nur geringe Wärmeentwickelung statt und nach 24stündigem Stehen scheiden sich langgestreckte Blätter oder gelbe Nadeln von Tetranitrochrysophansäure ab.

Sie bildet gelbe, sehr schmale Blättchen oder Nadeln, beim Ausfällen aus den Salzen gelbe Flocken. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in heissem. Der Schmelzpunkt lässt sich nicht bestimmen, da die Säure beim Schmelzen Zersetzung erleidet. Spuren der Säure färben Wasser roth wie Chrysophansäure. Sie ist eine starke Säure, ihre Salze werden beim Kochen mit Essigsäure kaum zersetzt, selbst verdünnte Salzsäure zersetzt die getrockneten Salze nur langsam vollständig. Zur Abscheidung der Säure aus ihren Salzen wendet man daher immer besser Salpetersäure unter fleissigem Umrühren an.

Die Umwandlungsproducte der Nitrochrysophansäure sind denen der Chrysamminsäure sehr ähnlich, bei genauerer Betrachtung aber durchaus verschieden. Reducirende Mittel, namentlich Schwefelkalium, geben ein blaues Reductionsproduct, welches aber nicht krystallisirt erhalten werden kann. Ammoniak verändert die Chrysophansäure, ähnlich wie die Chrysamminsäure, sofort unter Bildung einer Amidosäure, welche bei Zusatz von Säuren in rothen Flocken ausfällt.

Tetranitrochrysophankalium, $C_{15}H_4(NO_2)_4K_2O_4 + x$ aq.

Mol.-Gew. 510 + x . 18.

Das Salz ist in überschüssigem, kohlensaurem Kali schwer, in reinem Wasser leicht löslich. Es krystallisirt daraus in rothen, dünnen, gallertartig sich ausscheidenden Nadeln ohne Goldglanz.

Tetranitrochrysophancalcium, $C_{15}H_4(NO_2)_4CaO_4 + x$aq.

Mol.-Gew. 472 + x . 18.

Es wird erhalten durch Digeriren der Säure mit einer Lösung von essigsaurem Kalk und Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol. Es gleicht dem Kalisalz sehr, ist aber schwer löslich und bildet feine rothe Nadeln.

Tetranitrochrysophanmagnesium, $C_{15}H_4(NO_2)_4MgO_4 + x\,aq.$
Mol.-Gew. 456 + x.18.

Es ist ein ziemlich schwer lösliches krystallinisches, rothes Pulver.

Amide der Chrysophansäure.

Diese Verbindungen wurden von Liebermann und Fischer beim Erhitzen von Chrysophansäure mit Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren erhalten. Bei 200° wird ein Theil der Substanz verkohlt, der Haupttheil des Reactionsproductes ist jedoch Chrysophanamid; bei 150° tritt keine Verkohlung ein, aber neben Chrysophanamid bildet sich in vorherrschender Menge ein zweites Product, welches sich aus der Lösung in langen, dunkeln Nadeln abscheidet. Um Chrysophanamid zu erhalten, werden die Inhalte der Röhren nach dem Erhitzen auf 180° bis 200° filtrirt und mit einer Säure gefällt. Vollständige Fällung tritt jedoch erst nach längerem Stehen ein. Der Niederschlag wird abfiltrirt, einige Zeit mit Alkohol gekocht, mit Salzsäure angesäuert und mit Wasser gefällt. Der Niederschlag wird von unveränderter oder zurückgebildeter Chrysophansäure durch kaltes Barytwasser getrennt, worin sich das Chrysophanamid mit rother Farbe löst, während das Chrysophanbaryum ungelöst zurückbleibt. Die gelbbraunen, aus dem Filtrat durch Säure gefällten Flocken des Chrysophanamids bilden nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine, unbestimmt krystallinische Täfelchen von der Zusammensetzung:

$$C_{14}H_5\begin{cases}CH_3\\NH_2\\OH\\O_2\end{cases}$$ (Mol.-Gew. 253).

Beim Kochen mit Barytwasser, Alkalien oder verdünnten Säuren wird das Amid in Chrysophansäure zurückverwandelt unter Abspaltung von Ammoniak.

Wenn wässeriges Ammoniak bei 150° auf Chrysophansäure einwirkt, so bildet sich, wie oben erwähnt, neben dem Amid eine Verbindung, welche sich in den Röhren in Krystallen mit metallisch glänzendem Reflex abscheidet. Nach dem Waschen mit sehr verdünntem Ammoniak wird die Substanz mit Salzsäure behandelt und in kaltem Barytwasser gelöst, um die Chrysophansäure zu entfernen, und wieder mit einer Säure gefällt. Die gelben Flocken verändern beim Waschen mit Wasser ihre Farbe in eine ziegelrothe, ein Zeichen der Zersetzung einer unbestän-

digen Verbindung mit einer Säure. Die Substanz ist eine Ammoniakverbindung des Chrysophanimids:

$$C_{14}H_5\begin{cases}CH_3\\NH.NH_3.\\O_2\end{cases}$$

Das freie Imid kann aus dieser Verbindung nicht dargestellt werden, da es beim Behandeln mit Säuren, um das Ammoniak zu entfernen, zuerst Wasser aufnimmt und in Chrysophanamid, schliesslich aber in freie Chrysophansäure übergeht. Man kann jedoch leicht ein acetylisirtes Imid durch Kochen der Ammoniakverbindung mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhalten. Die Acetylverbindung scheidet sich als dunkelgrünes Pulver, welches in den meisten Lösungsmitteln nur spurweise löslich ist, aus. Chloroform löst es nur wenig; zuweilen scheidet es sich aus der grasgrünen Lösung in schönen, metallisch glänzenden violetten Nadeln ab. Die Analyse führte zu der Formel:

$$C_{14}H_5\begin{cases}CH_3\\N(C_2H_3O).\\O_2\end{cases}$$

Natronlauge zersetzt die Verbindung nicht; concentrirte Schwefelsäure löst sie mit braungelber Farbe und zersetzt sie beim Erhitzen unter Bildung von Chrysophansäure. Salpetersäure wirkt ähnlich ein.

Emodin, $C_{15}H_{10}O_5$.

Mol.-Gew. 270.

Dieser Körper begleitet die Chrysophansäure und findet sich deshalb ebenfalls im Rhabarber, worin er bis zu etwa 2 Proc. des letzteren enthalten ist. Liebermann und Waldstein fanden es auch in der Rinde von *Rhamnus frangula*. Es steht zur Chrysophansäure in demselben Verhältniss wie das Purpurin zum Alizarin, d. h. es ist ein Trioxymethylanthrachinon, während die Chrysophansäure ein Dioxymethylanthrachinon ist. De la Rue und Müller sowohl als Rochleder erhielten bei der Analyse des Emodins ziemlich gut übereinstimmende Resultate und schlugen zuerst die Formel $C_{40}H_{30}O_{13}$ vor. Skraup, welcher es später untersuchte, nahm die Formel $C_{32}H_{24}O_{11}$ an. Liebermann, welcher bei der Reduction des Emodins mit Zinkstaub Methylanthracen erhielt, zeigte jedoch die Zugehörigkeit desselben zum Methylanthracen und betrachtete dasselbe als Trioxymethylanthrachinon.

Um Emodin zu erhalten, wird rohe Chrysophansäure mit kohlensaurem Natron gekocht und siedend filtrirt. Die Chrysophansäure bleibt fast vollständig ungelöst, während alles Emodin mit blutrother Farbe in Lösung geht und auf Zusatz von Säuren zu dieser Lösung in amorphen, gelben Flocken gefällt wird, welche durch Umkrystallisiren aus

80procentigem Alkohol gereinigt werden. Die Farbe des Emodins ist nicht so hellgelb wie die der Chrysophansäure, sondern neigt mehr zum Orange. Es krystallisirt am besten aus kochendem Eisessig in seidenartigen, orangerothen Nadeln, schmilzt unscharf zwischen 245° bis 250° und ist in verdünntem Ammoniak mit kirschrother Farbe löslich.

Monoacetylemodin, $C_{15}H_9(C_2H_3O)O_5$.

Mol.-Gew. 312.

Es entsteht beim Erhitzen von Emodin mit Essigsäureanhydrid auf 150° bis 160° und krystallisirt aus Essigsäureanhydrid in gelben Nadeln, aus Eisessig in Blättchen. Beide Krystallformen schmelzen bei 179° bis 180°.

Triacetylemodin, $C_{15}H_7(C_2H_3O)_3O_5$.

Mol.-Gew. 396.

Es entsteht beim Erhitzen von Emodin mit Essigsäureanhydrid auf 175° und scheidet sich aus dem Anhydrid warzenförmig ab. Aus Eisessig krystallisirt es in gelben Nadeln, die bei 190° schmelzen. Durch verdünntes Ammoniak wird weder die Tri-, noch die Monoacetylverbindung gelöst oder gefärbt, Alkalilauge zersetzt jedoch beide bei gelindem Erwärmen unter Rückbildung von Emodin.

Chrysarobin, $C_{30}H_{26}O_7$.

Mol.-Gew. 498.

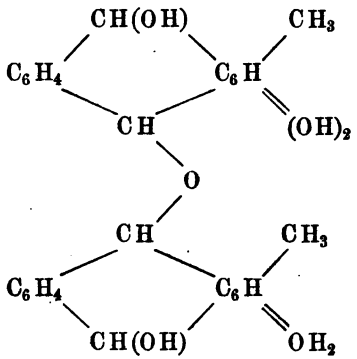
Es wurde zunächst von Attfield untersucht und für Chrysophansäure gehalten, dann von Liebermann und Seidel genauer studirt und als ein Derivat des Methylanthracens erkannt. Zu seiner Darstellung wird gepulverte Goarinde im Extractionsapparat mit kochendem Benzol behandelt. Der grösste Theil der gelösten organischen Substanz scheidet sich als blassgelbes, warzenförmig krystallisirendes Pulver aus dem Benzol aus. Ein kleinerer Theil kann noch durch Verdunsten des Benzols erhalten werden.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man das Chrysarobin leicht rein und bildet es dann kleine gelbe Blättchen, die in Wasser und Ammoniak unlöslich sind und sich in nicht allzuverdünnter Kalilauge mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz lösen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Chrysarobin mit gelber Farbe, beim Schmelzen mit Kali erhält man eine braune Schmelze, die in wässeriger

Lösung mit Luft geschüttelt schnell roth wird und nun Chrysophansäure enthält. Die Oxydation zu Chrysophansäure gelingt auch durch den Sauerstoff der Luft in alkalischer Lösung und entspricht der Vorgang folgender Gleichung:

$$C_{30}H_{26}O_7 + 2O_2 = 2C_{15}H_{10}O_4 + 3H_2O.$$

Beim Behandeln von Chrysarobin mit Salpetersäure vom specif. Gew. 1,4 erhält man sofort Tetranitrochrysophansäure in schönen, gelben, glänzenden Blättern. Die Eigenschaften des Chrysarobins, die leichte Oxydirbarkeit zu Chrysophansäure zeigen, dass dasselbe mehr Wasserstoff und weniger Sauerstoff als die Chrysophansäure besitzt, die Annahme jedoch, dass eines der Hydroxylsauerstoffatome der Chrysophansäure fehle, ist durch die Ueberführung eines völlig acetylisirten Chrysarobins in vollständig acetylisirte Chrysophansäure ausgeschlossen. Die einfachste Structurformel für das Chrysarobin wäre also:



Das Chrysarobin würde also eine, dem von Liebermann und Topf dargestellten Anthranol, analoge Verbindung sein.

Acetylchrysarobin, $C_{30}H_{22}O_7(C_2H_3O)_4$.

Mol.-Gew. 666.

Es bildet gelbe Prismen, die bei 228° bis 230° schmelzen. Es ist in Alkohol, dem es eine schön blaue Fluorescenz ertheilt, schwer, in Eisessig leichter löslich. Gegen wässerige Alkalilösung ist es verhältnissmässig sehr beständig, durch Kochen damit giebt es zuerst die gelbe, grün fluorescirende Lösung des Chrysarobins, die aber bald in die rothe der Chrysophansäure übergeht. Durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig wird es in Acetylchrysophansäure verwandelt.

Nachtrag.

Constitution des Anthracens.

Die Constitution des Anthracens ist in neuester Zeit endgültig entschieden worden und zwar zu Gunsten der bisherigen Hypothese, dass die verbindenden Kohlenstoffatome in beiden Benzolkernen die Orthostellung einnehmen. Die Ersten, welche die Richtigkeit dieser Ansicht experimentell nachwiesen, waren Jackson und White, indem es ihnen gelang, durch Einwirkung von Natrium auf in Aether gelöstes Orthobrombenzylbromid und Destillation des Reactionsproductes, Anthracen, gemischt mit Anthracendihydrür, zu erhalten. Kurz darauf theilte v. Pechmann eine Synthese des Anthrachinons mit, welche ebenfalls die Orthostellung der Ketonkohlenstoffe im Anthrachinon ausser Zweifel stellte. v. Pechmann ging von der Orthobromphtalsäure aus, führte dieselbe durch Behandeln mit Aluminiumchlorid in benzolischer Lösung in Orthobrombenzoylbenzoësäure über, welche alsdann beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 180° Orthobromanthrachinon lieferte. Das Orthobromanthrachinon führte er schliesslich noch in Erythrooxyanthrachinon über.

Spectroskopische Bestimmung des Anthracens.

Bei Ausführung der von Luck angegebenen Anthracenanalyse erhält man zuweilen das Anthrachinon nicht als Krystallnadeln, sondern als lockeres, mehr oder weniger krystallinisches Pulver und man nimmt allgemein an, dass solche Anthracene nicht nur bei der weiteren Verarbeitung Schwierigkeiten bereiten, sondern auch weniger und geringeres Alizarin liefern. Nickels hat nun gefunden, dass diese Anthracene, in benzolischer Lösung mit dem Spectroskop betrachtet, Absorptionsbänder

zeigen, von denen zwei zwischen *F* und *G*, eines direct links von *G* liegen. Den Körper, welcher diese Bänder zeigt, beschreibt Nickels als schwerlöslich in hochsiedender Naphtha, in goldgelben glänzenden Blättchen krystallisirend, mit stark grüner Fluorescenz, bei 280° schmelzend und stickstoffhaltig. Ob dieser Körper mit dem von Gräbe und Knecht beschriebenen Phenyl-Naphthylcarbazol identisch ist, ist aus der Beschreibung nicht zu ersehen, wohl aber zeigt unreines Phenyl-Naphthylcarbazol, welches noch stark gelb gefärbt ist, ebenfalls sehr starke Absorptionsstreifen, welche an denselben Stellen liegen wie jene, welche Nickels für den von ihm beschriebenen Körper beobachtete.

Löslichkeit des Anthracens in Toluol und Alkohol.

100 Thle. Toluol lösen	0,92	Thle.	Anthracen	bei	16,5° oder
	12,94	„	„	„	100°
100 Thle. absoluter Alkohol lösen	0,076	„	„	„	16° oder
	0,83	„ beim Siedepunkt des Alkohols.			

Anthracenmonocarbonsäure.

Die dritte mögliche isomere Anthracenmonocarbonsäure wurde von Liebermann und Bischoff dargestellt. Durch Reduction der Anthrachinonmonosulfosäure (1.3) mit Jodwasserstoffsäure oder mit Natriumamalgam in wässeriger siedender Lösung wird zuerst die Anthracenmonosulfosäure gebildet, deren Natronsalz bei 150° getrocknet und mit Blutlaugensalz aus liegenden Glasröhren destillirt wird. Das entstehende Nitril wird durch 4- bis 5tägiges Kochen mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mehrere Male mit kochendem Wasser ausgezogen und die Anthracencarbonsäure durch Ansäuern des Filtrates gefällt. Die resultirende Säure enthält noch etwas der früher von Liebermann und v. Rath dargestellten Anthracenmonocarbonsäure, welche jedoch, da sie in kaltem Barytwasser leicht löslich, die neue Carbonsäure darin aber unlöslich ist, leicht entfernt werden kann.

Die neue Anthracenmonocarbonsäure ist ledergelb, in Eisessig und Alkohol schwerer löslich als die isomere. Sie sublimirt in Blättchen und Nadeln und schmilzt unscharf aber ohne Zersetzung oberhalb 280°. Das Natriumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, aus einer siedend gesättigten Lösung fällt es beim Erkalten in glänzenden, kleinen Flitterchen aus. Die wässerige Lösung fluorescirt schön. Das Ammoniumsalz verliert beim Eindampfen den grössten Theil seines Ammoniaks. Aus der wässerigen Lösung des Ammonsalzes fällen Chlorbaryum, Eisen-

chlorid, Blei- und Kupferacetat die betreffenden Salze als flockige Niederschläge. Das Baryumsalz löst sich in kochendem Wasser wenig. Der Aethyläther löst sich leicht in Alkohol und schmilzt bei 134°.

Durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig liefert die neue Anthracenmonocarbonsäure Anthrachinoncarbonsäure, welche bei 285° schmilzt, sich aber durch Bildung eines schwer löslichen Baryumsalzes von ihrer Isomeren unterscheidet.

Was nun die Constitution der drei isomeren Anthracencarbonsäuren anbetrifft, so kann dieselbe jetzt wohl mit Sicherheit angegeben werden. Die erste, von Gräbe und Liebermann durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Anthracen entstehende Monocarbonsäure liefert bei der Oxydation Anthrachinon, die Carboxylgruppe befindet sich also bei *a*. (Siehe Schema Seite 50.) Die dritte von Liebermann und Bischoff dargestellte Carbonsäure entsteht aus der Anthrachinonmonosulfosäure, welche beim Schmelzen mit Alkali Oxyanthrachinon liefert. Da nun das Hydroxyl im Oxyanthrachinon an der Stelle *c* steht, so muss auch in der neuen Anthracencarbonsäure die Carboxylgruppe bei *c* angelagert sein und bleibt schliesslich für die zweite, von Liebermann und v. Rath dargestellte Anthracenmonocarbonsäure, nur die Stellung *b* übrig. Die Darstellung aus Orthobromanthrachinon würde dies beweisen.

Polariskopische Bestimmung des Anthrachinons.

Um den Gang der Oxydation bei der fabrikmässigen Darstellung des Anthrachinons verfolgen zu können, in kürzester Zeit also im Stande zu sein, noch unoxydirtes Anthracen zu erkennen, schlägt B. Nickels vor, sich des Mikroskops in Verbindung mit dem Polariskop zu bedienen. Man kocht eine kleine Probe des zu untersuchenden rohen Anthrachinons mit Benzol aus, filtrirt und lässt einen Tropfen des Filtrats auf einem Objectivglas verdunsten. Schon mit dem Mikroskop wird man bei Gegenwart von Anthracen dasselbe leicht erkennen, charakteristischer und bedeutend schöner tritt dasselbe jedoch auf, wenn man den Verdampfungsrückstand mit dem Polariskop betrachtet. Das Anthracen erscheint hier als prachtvolle, kobaltblaue Blättchen, während das Anthrachinon schön gelbe Nadeln bildet, welche quergestreift die Regenbogenfarben zeigen. Die das Anthracen begleitenden Kohlenwasserstoffe sollen nach Nickels nicht mit dem Anthracen zu verwechseln sein.

Monobromanthrachinon.

Ein isomeres Monobromanthrachinon erhielt v. Pechmann aus der Orthobrombenzoylbenzoësäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf

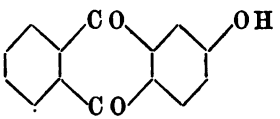
180°. Dieses Monobromanthrachinon giebt beim Erhitzen mit Kali Erythrooxyanthrachinon, während das gewöhnliche Monobromanthrachinon aus Tribromanthracen Oxyanthrachinon liefert. Das neue Monobromanthrachinon ist also Ortho-, das länger bekannte Meta-bromanthrachinon.

Erythrooxyanthrachinon.

Es entsteht auch aus dem Orthobromanthrachinon durch Schmelzen mit Kali.

Oxyanthrachinon.

Liebermann und Dehnst erhielten bei der Schmelze der Anthrachinonmonosulfosäure mit Kali neben Benzoë- und Protocatechusäure Paraoxybenzoësäure, woraus sie schliessen, dass die Constitution des Oxyanthrachinons:



sei.

Absorptionsspectren des Alizarins.

Eine wässerige Lösung von Alizarinnatron, 5 pro mille desselben enthaltend, zeigt, wenn die Flüssigkeitsschicht dick genug ist, durch den Spectralapparat betrachtet, drei schwarze Bänder, welche mit dem Dickerwerden der Schicht sich zu einem Bande vereinigen, welches vom Roth des Streifen *C* bis zum Blau des Streifen *F* reicht, während das Roth und Violett sehr hell bleiben. Durch Eintritt der Nitro-Hydroxyl- oder Carboxylgruppe in das Alizarin wird das Spectrum verändert, der violette Theil desselben nimmt an Glanz ab und verschwindet allmälig, der rothe Theil dagegen wird heller und breiter.

Alizarin, Dampfdichtebestimmungen.

Von L. Troost ausgeführte Dampfdichtebestimmungen des Alizarins in Stickstoff und Kohlensäure ergaben bei 289°, 283,7° und 292° 16,32, 15,0 und 17,8, während die Formel $C_{14}H_8O_4$ 16,62 verlangt. Die Dampfspannung des Alizarins war bei 261° 11 mm, bei 276° 20 mm. Bei diesen Temperaturen wirkte das Alizarin auf das Alkali des Glases ein und erzeugte eine violette Verbindung.

AUTORENREGISTER.

Alizarin.

			Seite
Collin u. Robiquet.	Ann. de chim. et phys.	[2] 36.	225.
	Berzelius Jahresber.	7.	265.
Robiquet.	Journ. Pharm.	21.	387.
	Journ. f. prakt. Chem.	5.	374.
	„ „ „ „	6.	130.
	Berzelius Jahresber.	16.	262.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	20.	196.
Kuhlmann.	Journ. Pharm.	14.	354.
	Berzelius Jahresber.	8.	275.
Gaultier, de Claubry u. Persoz.	Ann. de chim. et phys.	[2] 48.	69.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	2.	31.
Runge.	Journ. f. prakt. Chem.	5. 362.	374.
	Berzelius Jahresber.	16.	262.
Debus.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	66.	351.
	Jahresber. d. Chem.	1847—48.	788.
Schiel.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	60.	79.
Schunk.	„ „ „ „ „	66. 81.	174.
	„ „ „ „ „	81.	344.
	„ „ „ „ „	87. 345.	351.
	Jahresber. d. Chem.	4.	539.
	„ „ „	1847—48.	768.
Schunk u. Römer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	1628.
	„ „ „ „ „	1877.	175.
	„ „ „ „ „	1880.	41.
	Chem. Soc. Journ.	1877.	665.
Gehrhardt.	Compt. rend.	1849.	222.
Wolff u. Strecker.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	75.	3.
	Jahresber. d. Chem.	1850.	222.
Schützenberger u. Paraff.	Bullet. soc. industr. de Muhlhouse	1861.	
	Bullet. soc. méd. de Muhlhouse	34.	70.
	Zeitschr. f. Chem. u. Pharm.	1862.	40.
	Jahresber. d. Chem.	1862.	496.

			Seite
Plessey u. Schützenberger.	Compt. rend.	43.	167.
	Journ. f. prakt. Chem.	70.	314.
	Jahresber. d. Chem.	1856.	633.
Bolley u. Rosa.	Dingl. Journal	171.	446.
Bolley.	Schweiz. polyt. Zeitschr.	1870.	53.
	Dingl. Journal	196.	585.
	Polyt. Centralbl.	1870.	1227.
	Chem. Centralbl.	1870.	720.
	Wagners Jahresber.	1870.	616.
Rochleder.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	80.	323.
	" " " " "	82.	207.
Zenneck.	Poggendorffs Ann.	13.	261.
Décaisne.	Journ. f. prakt. Chem.	24.	424.
Higgins.	" " " "	46.	1.
Kopp, E.	Bullet. soc. industr. de Muhlhouse	1867. 37.	437.
	Gmelins Handbuch d. Chem.	7.	124.
	Dingl. Journal	187.	329.
	Jahresber. d. Chem.	1867.	955.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	195.
	Dingl. Journal	217.	343.
	Polyt. Centralbl.	1875.	1046.
	Chem. News	1875. XXXII. 830.	204.
	Chem. Centralbl.	1875.	751.
	Musterzeitung	1875. 42.	334.
Strecker.	Zeitschr. f. Chem.	4.	263.
	Jahresber. f. Chem.	1868.	479.
Stokes.	Chem. Soc. Journ.	12.	198.
	Zeitschr. d. Chem. u. Pharm.	1860.	166.
	Jahresber. d. Chem.	1859.	522.
Stenhouse.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	130. 341.	343.
	Jahresber. d. Chem.	1864.	545.
Schützenberger.	Traité des matières colorantes	2.	1.
Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppltbd.	7.	291.
	Jahresber. d. Chem.	1868.	479.
	" " "	1869.	599.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1870.	359.
	" " " " "	1870.	636.
	Bullet. de la soc. chim.	1870. XIII.	355.
	Monit. scientif.	1870. 444.	447.
	Schweiz. polyt. Zeitschr.	1870.	51.
	Dingl. Journal	196.	359.
	Reimanns Musterzeitung	1870. XVIII.	142.
	Polyt. Notizbl.	1870.	188.
	Polyt. Centralbl.	1870. 832.	915.
	Deutsche Industriezeitung	1870.	198.
	Wagners Jahresbericht	1870.	605.
	Bullet. de la soc. chim.	1870. XIV.	63.
	Dingl. Journal	197.	285.
	Chem. Centralbl.	1870. 458.	485.
	Deutsche Industriezeitung	1870.	290.
	Polyt. Centralbl.	1870.	1291.

			Seite
Gräbe u. Liebermann.	Wagners Jahresber.	1870.	607.
Caro, Gräbe u. Liebermann.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1870.	359.
	Bullet. de la soc. chim.	1870. XIII.	555.
	Monit. scientif.	1870. 444.	447.
	Schweiz. polyt. Zeitschr.	1870.	51.
	Dingl. Journal	196.	359.
	Reimanns Musterzeitung	1870. 18.	142.
	Polyt. Centralbl.	1870. 832.	915.
	Polyt. Notizbl.	1870.	188.
	Deutsche Industriezeitung	1870.	176.
Liebermann u. Troschke.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	379.
	Städels Jahresber.	III.	365.
Liebermann, C.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	183.	205.
Perkin, W. H.	Chem. Soc. Journ.	23.	133.
	" " "	[2] IX.	13.
	Chem. News	1870. 539.	138.
	" "	576.	283.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1870. 251.	807.
	Monit. scientif.	1870.	368.
	Bullet. de la soc. chim.	1870. XIII.	556.
	Dingl. Journal	198.	94.
	" "	202.	153.
	" "	223.	321.
	Polyt. Centralbl.	1870.	759.
	" "	1871.	905.
	Chem. Centralbl.	1870.	428.
	" "	1871.	245.
	" "	1877.	286.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	158. 315.	319.
	Journ. f. prakt. Chem.	III.	320.
	Wagners Jahresber.	1870.	608.
	" "	1877.	931.
	Engeneer	1876.	229.
	Musterzeitung	1877.	206.
Dale u. Schorlemmer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1870.	838.
	Dingl. Journal	198.	358.
	Polyt. Centralbl.	1870.	1643.
	Polyt. Notizbl.	1870.	367.
	Wagners Jahresber.	1870.	608.
Siegle, H.	Monit. scientif.	1870.	448.
	Wagners Jahresber.	1870.	610.
Roscoe.	Chem. News	1870. 543.	184.
	Monit. scientif.	1870.	442.
	Polyt. Centralbl.	1870.	998.
	Chem. Centralbl.	1870.	624.
Wallace, Young, Christie u. Hoog.	Chem. News	1870. 532.	43.
	" "	533. 67 u.	69.
	Polyt. Centralbl.	1870.	612.
	Chem. Centralbl.	1870.	178.
	Deutsche Industriezeitung	1870.	96.
	Wagners Jahresber.	1870.	609.

		Seite
Meister, Lucius u. Brüning.	Monit. scientif.	1870. 61. 157.
	„ „	Nro. 74. 662.
	Deutsche Industriezeitung	1873. 148.
	Dingl. Journal	212. 444.
	Polyt. Centralbl.	1874. 668.
	Deutsche Industriezeitung	1874. 216.
	Bullet. de la soc. chim.	1874. XXI. 12. 576.
Joss.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	12. 299.
Böttger u. Petersen.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	160. 148. 150. 159.
	„ „ „ „ „	166. 149.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1873. 17.
Wartha.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	161. 305.
	Chem. Centralbl.	1872. 326.
Martius u. Gries.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	134. 375.
Baeyer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1873. 511.
	„ „ „ „ „	1876. 1231.
Baeyer u. Caro.	„ „ „ „ „	1874. 972. 976.
Radziszewsky.	„ „ „ „ „	1873. 812.
Schaal, Eug.	„ „ „ „ „	1873. 1180.
Rosenstiehl.	„ „ „ „ „	1874. 1546.
	„ „ „ „ „	1876. 192.
	Compt. rend.	23.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1879. 2080.
	Chem. Soc. Journ.	1879. II. 807.
Nienhaus.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875. 774.
Nienhaus u. Hausamman.	Musterzeitung	1875. Nro. 11. 81.
	„	Nro. 12. 91.
	Polyt. Centralbl.	1875. 559.
Brönner J. u. Gutzkow.	Bayer. Industrie- u. Gewerbebl.	1870. 214.
	Dingl. Journal	199. 332.
	„ „	201. 545.
	Polyt. Centralbl.	1871. 1453.
	Chem. Centralbl.	1871. 237. 680.
	Jahresbericht	1869. 601.
Reverdin, F.	Monit. scientif.	1871. 679.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1871. 402.
	Deutsche Industriezeitung	1872. 24.
Auerbach, G.	Wagners Jahresber.	1871. 796.
	Chem. News	1875. XXXII. Nro. 384. 241.
	„ „	Nro. 385. 254.
Auerbach G. u. Gessert, T.	Deutsche Industriezeitung	1874. 458.
	Bullet. de la soc. chim.	1875. XXIII. Nro. 11. 572.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875. 1369.
	Polyt. Centralbl.	1875. 1494.
Crace Calvert.	Monit. scientif.	1871. 880.
Girard, Ch.	Bullet. de la soc. industr. d. Muhlhouse	1872. 42. 54.
	Dingl. Journal	204. 490.
	Polyt. Centralbl.	1872. 1298.
	Chem. Centralbl.	1872. 487.
Brandt.	Bullet. de la soc. industr. d. Muhlhouse	1872. Janvier 46.
	Dingl. Journal	204. 513.

		Seite
Brandt.	Polyt. Centralbl. . . . . 1872.	1102.
	Deutsche Industriezeitung . . . . . 1872.	288.
Versmann.	Journ. of the soc. of arts . . . . . 1874. 27.	414.
	American Chemist . . . . . 1874. IV. Nro. 11.	423.
	Chem. News . . . . . 1874. XXX. 778.	180.
	„ „ . . . . . 779.	203.
	„ „ . . . . . 780.	213.
	„ „ . . . . . 781.	222.
	„ „ . . . . . 782.	235.
	„ „ . . . . . XXXIII. 886.	210.
	„ „ . . . . . XXXIV. 888.	237.
Ott, Ad.	Deutsche Industriezeitung . . . . . 1874.	425.
	Polyt. Centralbl. . . . . 1874. 1359 u.	1566.
	Chem. News . . . . . 1874. XXX. Nro. 771.	113.
	Jahresber. d. Handelskammer in Barmen . . . 1874.	
	Deutsche Industriezeitung . . . . . 1874.	236.
Kekulé.	Dingl. Journal . . . . . 213.	262.
Gauhe, A.	Deutsche Industriezeitung . . . . . 1875.	386.
	Chem. Centralbl. . . . . 1875.	639.
	Musterzeitung . . . . . 1875. Nro. 41.	327.
	Industrie- u. Gewerbebl. . . . . 1875.	279.
Widman.	Bullet. de la soc. chim. . . . . 1875. XXIV. Nro. 8 u. 9.	359.
	Chem. News . . . . . 1875. XXXII. Nro. 834.	260.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges. . . . . 1876.	856.
	Städels Jahresber. . . . . III.	356.
Willgerodt, C.	Dingl. Journal . . . . . 217.	238.
	Polyt. Centralbl. . . . . 1875.	1174.
	Chem. Centralbl. . . . . 1875.	744.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges. . . . . 1875. 157.	530.
	Monit. scientif. . . . . [3] 5.	807.
	Städels Jahresber. . . . . III.	355.
Troost, L.	Compt. rend. . . . . 89.	439.
	Chem. Soc. Journ. . . . . 1879. II.	1039.
Witz, G.	Bullet. de Rouen . . . . . 1875.	174.
	Dingl. Journal . . . . . 217.	432.
	Polyt. Centralbl. . . . . 1875.	1302.
	Musterzeitung . . . . . 1875. Nro. 24.	348.
	Chem. Centralbl. . . . . 1875.	784.
	Städels Jahresber. . . . . III.	354.
Reber.	Reimanns Färberzeitung . . . . . 1875. Nro.	1.
	Polyt. Centralbl. . . . . 1875.	195.
Müller, A.	Reimanns Färberzeitung . . . . . 1874. Nro.	2.
	Deutsche Industriezeitung . . . . . 1874.	87.
Römer, P.	Reimanns Färberzeitung . . . . . 1875. Nro. 25.	197.
	Musterzeitung . . . . . 1875. Nro. 10.	78.
	Dingl. Journal . . . . . 217.	158.
	Polyt. Centralbl. . . . . 1875.	981.
	Deutsche Industriezeitung . . . . . 1875.	263.
	Chem. Centralbl. . . . . 1875.	672.
	Chem. News . . . . . 1875. XXXII. Nro. 820.	73.
Goppelsröder, F.	Études electrochimiques des Dérivés de Benzol	1876. 25. 31.

			Seite
Goppelsröder, F.	Städels Jahresber.	1878.	464.
Lepell, F. v.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	1146.
Vogel, W. H.	„ „ „ „ „	1878.	1371.
Kopp, A.	Monit. scientif.	1878. Nro. 442.	1147.
	Chem. Industrie	1878. Nro. 12.	405.
	Wagners Jahresber.	1878.	1097.
Holliday, F. H.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	221.
Clark, A. W.	„ „ „ „ „	1877.	1168.
	Wagners Jahresber.	1877.	926.
	Bullet. de la soc. chim.	1877. XXVIII. Nro. 2.	94.
	Chem. Centralbl.	1877.	543.
Simpson, Brooke u. Royle.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877. 1752.	1907.
	Wagners Jahresber.	1877.	925.
Johnson, J. H.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	1760.
Fischer, O.	„ „ „ „ „	1875.	676.
	Städels Jahresber.	III.	356.
Philipps, S. E.	Chem. News	1876. XXXIII. Nro. 843. 25; Nro. 852.	122.
	American Chemist	1876. VI. Nro. 8.	302.
Pokorny, Fielder u. Comp.	Chem. News	1876. XXXIV. Nro. 888.	237.
	Wagners Jahresber.	1876.	1023.
Bennett, Jos. Bros.	Chem. News	1876. XXXIV. Nro. 888.	237.
	Wagners Jahresber.	1876.	1023.
	Jahresber. d. Handelskammer i. Barmen, Deutsche Industriezeitung	1877.	291.
	Wagners Jahresber.	1877.	938.
Depierre.	Bullet. de la soc. industr. de Muhlhouse	1877.	176.
	Monit. scientif.	1877.	1302.
	Chem. Industrie	1878.	18.
	Deutsche Industriezeitung	1878.	14.
	Wagners Jahresber.	1877.	939.
Lalande, F. de.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1876.	644.
Troost, L.	Compt. rend.	89.	439.
	Chemiker-Zeitung	1879.	583.

Alizarinamid.

Schützenberger.	Traité des matières color.	II.	115.
Liebermann u. Troschke.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	379.
	Städels Jahresber.	III.	356.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	183.	205.
	Chem. Soc. Journ.	CLXXIII.	612.
Liebermann u. Fischer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	974.

Alizarinblau.

Prud'homme.	Bullet. de la soc. chim.	1877. XXVIII. Nro. 2. 62.
	„ „ „ „	1878. XXIX. Nro. 7.
	„ „ „ „	1878. XXX. Nro. 8 u. 9. 424.

		Seite
Prud'homme.	Musterzeitung . . . . . 1877. Nro. 43.	339.
	„ . . . . . 1878. Nro. 18.	137.
	„ . . . . . Nro. 47.	369.
	Industrieblätter . . . . . 1877. Nro. 43.	385.
	Wagners Jahresber. . . . . 1877.	924.
	„ „ . . . . . 1878.	1113.
	Chem. Soc. Journ. . . . . 1878.	78.
	„ „ „ . . . . . 1879.	419.
	Monit. scientif. . . . . 1878. Nro. 436.	431.
	„ „ . . . . . Nro. 438.	679.
	Chemic. News . . . . . 1878. XXXVII. Nro. 964.	204.
	Chem. Industrie . . . . . 1878. Nro. 5.	165.
	Bullet. de la industr. de Muhlhouse . . . . . 1878.	667.
	Chemiker-Zeitung . . . . . 1878. 174.	215.
Gräbe, C.	Ber. d. deutsch. chem. Ges. . . . . 1878. 522.	1646.
	„ „ „ „ „ . . . . . 1879.	1416.
	Chem. Industrie . . . . . 1878.	165.
	Deutsche Industriezeitung . . . . . 1878.	149.
	Bullet. de la soc. chim. . . . . 1878. XXX. Nro. 8 u. 9.	423.
	Monit. scientif. . . . . 1878. Nro. 444.	1310.
	Chem. Centralbl. . . . . 1878.	710.
	Wagners Jahresber. . . . . 1878.	1116.
	Ann. d. Chem. u. Pharm. . . . . 201.	333.
	Chem. Soc. Journ. . . . . 1879.	259.
	Städels Jahresber. . . . . 1878.	465.
Vogel.	Ber. d. deutsch. chem. Ges. . . . . 1878.	1371.
	Chem. Soc. Journ. . . . . 1879.	83.
Witz.	Bullet. soc. industr. de Rouen . . . . . 1878.	82.
	Wagners. Jahresber. . . . . 1878.	1115.
Liebermann, C.	Verhandl. z. Beförd. des Gewerbefleisses . . 1878.	
	Musterzeitung . . . . . 1878.	346.
	Wagners Jahresber. . . . . 1878.	1117.
Auerbach, G.	Chemiker-Zeitung . . . . . 1879.	525.
	Chem. Soc. Journ. . . . . 1879. I.	799.

Alizarincarbonsäure.

Hammerschlag, W.	Ber. d. deutsch. chem. Ges. . . . . 1878.	86.
	Chem. Soc. Journ. . . . . 1878.	323.
	Städels Jahresber. . . . . 1878.	469.

Alizarinimid.

Liebermann, Troschke u. Fischer.	Ann. d. Chem. u. Pharm. . 183.	209.
	Chem. Soc. Journ. . . . . 1878.	613.
Perger, H. v.	„ „ „ . . . . . 1877.	342.
	Journ. f. prakt. Chem. . . . . [2] XV.	224—228.
	Chem. Centralbl. . . . . 1877.	224.

			Seite
Perger, H. v.	Chem. News	1877. XXXV. Nro. 911.	198.
	Wagners Jahresber.	1877.	925.

Alizarinsulfosäure.

Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	160.	144.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1870.	636.
	Wagners Jahresber.	1870.	607.
	Bullet. de la soc. chim.	1870. XIV.	63.
	Dingl. Journal	197.	285.
	Chem. Centralbl.	1870. 458.	485.
	Deutsche Industriezeitung	1870.	290.
	Polyt. Centralbl.	1870.	1291.
Przibram u. Comp.	Reimanns Färberzeitung	1878.	171.
	Deutsche Industriezeitung	1878.	446.
	Dingl. Journal	231.	394.
	Chem. News	1878. XXXVIII. Nro. 982.	154.
	Wagners Jahresber.	1878.	1106.
Perger, H. v.	Inaug.-Dissert.	1878.	59.
	Wagners Jahresber.	1878.	1105.
Gräbe, C.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1879.	571.
	Chem. Soc. Journ.	1879.	655.

Aethylalizarin.

Schunk, E.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1873.	573.

Amidoalizarin.

Schunk u. Römer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1879.	583.
	Chem. Soc. Journ.	1879.	654.
Perkin, W. H.	„ „ „	1878.	216.
	Städels Jahresber.	1878.	467.

Amidochrysophansäure.

Liebermann, C.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	183.	218.
	Chem. Soc. Journ.	1877.	614.

Amidoerythroxyanthrachinon.

Perger, H. v.	Inaug.-Dissertation	1878.	25.
	Wagners Jahresber.	1878.	1104.
	Chem. Soc. Journ.	1879.	253.

Amidoerythroxyanthrachinonsulfosäure.

			Seite
Perger, H. v.	Inaug.-Dissertation	1878.	68.
	Wagners Jahresber.	1878.	1105.

Amidooxyanthrachinonsulfosäure.

Perger, H. v.	Inaug.-Dissertation	1878.	45.
	Wagners Jahresber.	1878.	1104.
	Chem. Soc. Journ.	1879.	225.

Anthracen.

Dumas.	Ann. d. Chem. u. Pharm.		5.	10.
Dumas u. Laurent.	Ann. de chim. et de Phys.		[3] 50.	187.
	„ „ „ „ „		60.	220.
Laurent.	Ann. d. Chem. u. Pharm.		34.	287.
	Ann. de chim. et de Phys.		66.	148.
Fritsche.	Journ. f. prakt. Chem.		73.	286.
	„ „ „ „		101.	331.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.		109.	249.
	Chem. Centralbl.		1867.	469.
	„ „		1868.	60.
	Compt. rend. de l'acad.		67.	1105.
	Petersb. Acad. Ber.	1857 u.	1867.	
	Zeitschr. f. Chemie		1867.	289.
	Petersb. Acad. Ber.	1868 u.	1869.	
	Zeitschr. f. Chemie		1869. 115.	387.
	Jahresber. d. Chemie		1857.	457.
	„ „ „		1867.	600.
Andersen.	Ann. d. Chem. u. Pharm.		122.	294.
	Chem. Centralbl.		1862.	747.
	Jahresber. d. Chemie		1861.	676.
	Trans. of the Royal Society of Edinbourgh		1862.	681.
Anderson u. Berthelot.	Bullet. soc. chim.		8.	231.
Limprecht.	Ann. d. Chem. u. Pharm.		139.	308.
	Jahresber. d. Chemie		1866.	592.
Berthelot.	Ann. d. Chem. u. Pharm.		142.	254.
	„ „ „ „ „		156.	224.
	„ „ „ „ „ Suppltbd.		5.	375.
	Compt. rend.		63.	788.
	Jahresber. d. Chemie		1866.	540.
	„ „ „		1867.	591.
	Chem. Centralbl.	1867. 817. 823.	1028.	1030.
	Bullet. de la soc. chim.		[2] 6.	272.
	„ „ „ „ „		9.	295.
	„ „ „ „ „		[7] 218.	274.

			Seite
Gräbe u. Liebermann.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1868.	49. 104. 186.
	„ „ „ „ „	1869.	14. 332. 444.
	Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppltbd.		7. 258.
	„ „ „ „ „		160. 121.
	Jahresber. d. Chem.	1868.	478 u. 1869.
Gräbe, C.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1873.	63.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.		167. 162.
Liebermann u. Chojnacki.	Ann. d. Chem. u. Pharm.		162. 325.
Liebermann u. Burg.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	723.
Kopp, E.	Monit. scientif.	1870.	753.
	„ „	1871.	531. 691.
	„ „	1872. Nro.	361. 33.
	„ „	„	363. 252.
	„ „	„	364. 319.
	„ „	„	368. 681.
	Repert. de chimie appl.	1861.	262. 308. 405.
	Wagners Jahresber.	1869.	597.
	„ „	1870.	599. 654.
	Chem. News	1871. Nro.	615. 120.
	„ „	„	625. 241.
Grace Calvert.	Chem. News	1870. Nro.	523. 616.
	Monit. scientif.	1870.	551.
	Dingl. Journal		196. 484.
	Polyt. Centralbl.	1870.	779.
	Chem. Centralbl.	1870.	228.
	Deutsche Industriezeitung	1870.	128.
	Wagners Jahresber.	1870.	599.
Gessert, J.	Wagners Jahresber.	1869.	397.
Luck, E.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1873.	1347.
	Dingl. Journal	210.	76.
	Deutsche Industriezeitung	1874.	7.
	Zeitschr. f. analyt. Chem.		13. 25.
	Chem. Centralbl.	1874.	696.
Paul u. Coranley.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1873.	1384.
Lucas, R.	„ „ „ „ „	1875.	1365
	Chem. News	1874. XXX. Nro.	778. 190.
	Polyt. Centralbl.	1874.	1500.
Davis, T. H.	Chem. News	1874. XXIX. Nro.	751. 169.
	Dingl. Journal	213.	452.
	Polyt. Centralbl.	1874.	793.
	Städels Jahresber.	III.	354.
	Chem. News	XXXI.	209.
	Monit. scientif.	[3] 5.	602.
Perkin, W. H.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	158.	319.
	Chem. News	22.	27.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1876.	1805.
Behr, A. u. v. Dorp.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1874.	16. 578.
	„ „ „ „ „	1873.	754.
Dorp, W. A. v.	„ „ „ „ „	1872.	1070.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	169.	207.
	Polyt. Centralbl.	1873.	469.

		Seite
v. Dorp, W. A.	Chem. Centralbl.	1873. 149.
	Bullet. de la soc. chim.	1873. XX. Nro. 6. 259
	Monit. scientif.	1873. 247.
	Chem. News	1873. XXVIII. Nro. 732. 294.
Barbier, P.	Compt. rend.	78. 1769
	Chem. Centralbl.	1874. 514.
Bolley u. Tuchschmidt.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1870. 811.
Radziszewsky, Br.	„ „ „ „ „	1873. 812.
Paternó u. Filleti.	„ „ „ „ „	1873. 757.
Zaleski.	„ „ „ „ „	1873. 810.
Zinke.	„ „ „ „ „	1874. 276.
Weiler, J.	„ „ „ „ „	1874. 1185.
Fischer, O.	„ „ „ „ „	1874. 1195.
Merz, N.	„ „ „ „ „	1876. 1048.
Jacobsen.	Chem. techn. Repert.	1869. II. 107.
	Dingl. Journal	198. 356.
	Gewerbeblätter	1871. 51.
	Deutsche Industriezeitung	1870. 302.
	Polyt. Notizbl.	1870. 285.
	Polyt. Centralbl.	1870. 1452.
	Chem. Centralbl.	1870. 528.
	Wagners Jahresber.	1870. 600.
Schuller, A.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1870. 548.
	Chem. Centralbl.	1870. 436.
	Reimanns Musterzeitung	1870. Nro. 30. 242.
	Deutsche Industriezeitung	1870. 248.
	Polyt. Centralbl.	1870. 1143.
	Polyt. Notizbl.	1870. 228.
	Wagners Jahresber.	1870. 600.
Fenner u. Versmann.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1872. 737.
Versmann, F.	American Chemist	1872. Oct. 121.
	Monit. scientif.	1873. Nro. 376. 331.
	Dingl. Journal	207. 72.
	Polyt. Centralbl.	1873. 273.
	Chem. Centralbl.	1873. 136.
	Jahresbericht	1876. 1023.
	Chem. News	1876. 177. 191. 201. 227.
	„ „	1877. 191. 201. 211.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I. 239. I. 347.
Schmidt, R. F.	Chem. News	1873. XXVII. Nro. 693. 114.
Alfraise, P.	Monit. scientif.	1871. Nro. 345 u. 346. 291—301.
	Chem. News	1871. Nro. 602. 276.
Audoin.	Monit. scientif.	1872. Nro. 363. 273.
Compagnie parisienne d'éclairage.	Dingl. Journal	209. 239.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1873. 685.
	Polyt. Centralbl.	1873. 855.
	Deutsche Industriezeitung	1873. 387.
	Wagners Jahresber.	1873. 1093.
Dorsett.	Bullet. de la soc. chim.	1873. XX. Nro. 8 u. 9. 430.
Clark, M.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1873. 1206.
	Polyt. Centralbl.	1873. 1370.

		Seite
Reimann, M.	Färberzeitung . . . . . 1870. Nro. 4.	
	Polyt. Centralbl. . . . . 1874.	335.
	Deutsche Industriezeitung . . . . . 1874.	58.
Caspers, C.	Chem. News . . . . . 1874. XXIX. Nro. 749.	156.
	„ „ . . . . . 1876. XXXIV. „ 836.	211.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges. . . . . 1875.	1365.
	Polyt. Centralbl. . . . . 1875.	449.
	Dingl. Journal . . . . . 216.	98.
Duprey, F.	Dingl. Journal . . . . . 218.	463.
	Musterzeitung . . . . . 1875. Nro. 46.	361.
Curie, P.	Chem. News . . . . . 1875. XXXI. Nro. 803.	175.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges. . . . . 1876.	206.
	Bullet. de la soc. chim. . . . . 1876. 12.	571.
	Wagners Jahresber. . . . . 1878.	1093.
Kopp, A.	Monit. scientif. . . . . 1878. Nro. 242.	1147—1168.
	Chem. Industrie . . . . . 1878. Nro. 12.	405.
	Wagners Jahresber. . . . . 1878.	1091.
Zeidler, O.	Wiener Ber. . . . . 71. II.	427.
	Städels Jahresber. . . . . III.	354.
	Wagners Jahresber. . . . . 1878.	920.
Schwarz, H.	Wagners Jahresber. . . . . 1878.	921.
Cabot.	Ber. d. deutsch. chem. Ges. . . . . 1878.	422.
	Wagners Jahresber. . . . . 1878.	1093.
Schulz, G.	Ber. d. deutsch. chem. Ges. . . . . 1877.	113.
Staveley, W. W.	Chem. News . . . . . 1876. XXXIII. Nro. 853.	138.
Mc. Donald, Graham.	Chem. News . . . . . 1876. XXXIII. 99.	168.
	Bullet. de la soc. chim. . . . . 1876. XXVI. Nro. 236.	
	Monit. scientif. . . . . 1876. Nro. 413.	526.
Meister, Lucius u. Brüning.	Chem. News . . . . . 1876. Nro. 883.	167.
	Chem. Centralbl. . . . . 1876.	810.
	Zeitschr. f. analyt. Chem. . . . . XVI.	61.
	Chem. Soc. Journ. . . . . 1877. II.	228.
Lucas.	Chem. News . . . . . 1876. Nro. 891.	267.
	Wagners Jahresber. . . . . 1878.	1093.
Bennett, J.	Chem. News . . . . . 1877.	279.
	Chem. Soc. Journ. . . . . 1877.	748.
Dehaynin.	Monit. scientif. . . . . 1877.	1310.
	Wagners Jahresber. . . . . 1877.	938.
Letny, A.	Ber. d. deutsch chem. Ges. . . . . 1878.	1210.
Anschütz, R.	„ „ „ „ „ . . . . . 1878.	1216.
Atterberg, Alb.	„ „ „ „ „ . . . . . 1878.	1222.
Brown, J. F.	Chem. Soc. Journ. . . . . 1877. I.	232.
	Chem. News . . . . . 1877.	136.
Jackson u. White.	Ber. d. deutsch. chem. Ges. . . . . 1879.	1965.
Bechi, G. v.	„ „ „ „ „ . . . . . 1879.	1976.
Nickels, B.	Chem. News . . . . . 1880. Nro. 1053.	80.
	„ „ . . . . . 1880. „ 1057.	80.
Nicol, C.	Zeitschr. f. analyt. Chem. . . . . 14.	318.
	Städels Jahresber. . . . . III.	354.

Anthracenamid.

			Seite
Schmidt, E.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1873.	931.
Phipson, T. L.	Compt. rend.	76.	574.
	Chem. News	1872. Nro. 692.	97.
	Bullet. de la soc. chim.	1873. XIX. Nro. 11.	517.
	Chem. Centralbl.	1873.	310.

Anthracenblau.

Springmühl, F.	Musterzeitung	1878.	84. 92.
	Monit. scientif.	1878. Nro.	497. 532.
	Reimanns Färberzeitung	1878.	146.
	Wagners Jahresber.	1878.	1118.

Anthracencarbonsäure.

Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	160.	121.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1869.	678.
Liebermann u. v. Rath.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	246.
	Städels Jahresber.	III.	362.
Liebermann, C. u. Bischoff, A.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1880.	47.

Anthracendibromid.

Perkin, W. H.	Chem. Soc. Journ.	1877.	209.
	Chem. News	1877.	145.
	Chem. Centralbl.	1876.	758.
	Wagners Jahresber.	1876.	1021.

Anthracendichlorid.

Anderson.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	122.	306.
Perkin, W. H.	Chem. Soc. Journ.	1877.	209.
	Chem. News	1877.	145.
	Chem. Centralbl.	1876.	758.
	Wagners Jahresber.	1876.	1022.

Anthracendihydrür.

Gräbe u. Liebermann.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1868.	187.
	Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppltbd.	7.	265.

Anthracendisulfosäure.

			Seite
Liebermann u. Böck.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	1613.
	Chem. Soc. Journ.	1879.	257.
	Städels Jahresber.	1878.	463.
Liebermann, C.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1879.	182.

Anthracenhexahydrür.

Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplbd.	7.	272.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1868.	186.

Anthracenhydrürmonosulfosäure.

Liebermann, C.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1879.	191.
	Chem. Soc. Journ.	1879.	537.

Anthracenmonobromid.

Perkin, W. H.	Chem. Soc. Journ.	1877.	209.
	Chem. News	1877.	145.
	Chem. Centralbl.	1876.	758.
	Wagners Jahresber.	1876.	1022.

Anthracenmonosulfosäure.

Linke, E.	Journ. f. prakt. Chem.	11.	222.
	Chem. Centralbl.	1875.	374.
	Städels Jahresber.	III.	354.

Anthracenpikramid.

Liebermann u. Palm.	Städels Jahresber.	III.	237.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	377.

Anthrachinon.

Wartha, N.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	161.	305.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1870.	345.
	Dingl. Journal	147.	58.

		Seite
Wartha, N.	Deutsche Industriezeitung	1870. 254.
	Polyt. Notizbl.	1870. 234.
	Polyt. Centralbl.	1870. 1213.
	Chem. Centralbl.	1870. 436.
	Wagners Jahresber.	1870. 602.
Gräbe u. Liebermann.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1870. 634.
	Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppltbd.	7. 284.
	„ „ „ „ „	160. 125.
	Bullet. de la soc. chim.	1870. XIV. 63.
	Dingl. Journal	197. 282.
	Chem. Centralbl.	1870. 458. 472. 485.
	Polyt. Centralbl.	1870. 1370.
Gräbe.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1872. 15.
	„ „ „ „ „	1873. 63.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	163. 363.
Liebermann.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1874. 805.
Behr u. v. Dorp.	„ „ „ „ „	1873. 754.
	„ „ „ „ „	1874. 578.
Kekulé u. Franchimont.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1872. 15.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	163. 363.
Böttger u. Petersen.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	160. 145.
Böttger, R.	Jahresber. d. phys. Vereins in Frankfurt a/M. .	1868/69. 82.
	Journ. f. prakt. Chem.	2. (II) 133.
Petersen.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1873. 374. 401.
Schützenberger.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1872. 214.
	Bullet. de la soc. chim.	1878. XXIX. Nro. 2. 49.
	Dingl. Journal	229. 199.
	Städels Jahresber.	1878. 464.
	Wagners Jahresber.	1878. 1106.
Fittig, R.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1873. 168.
Schmidt, E.	„ „ „ „ „	1874. 201.
Baeyer, A. u. Caro.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1874. 968.
	„ „ „ „ „	1875. 152.
	Bullet. de la soc. chim.	1875. XXIII. Nro. 1. 85.
	„ „ „ „ „	XXIV. Nro. 4 u. 5. 215.
	Chem. Centralbl.	1875. 197.
Piccard, J.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1874. 1785.
	Chem. Centralbl.	1875. 133.
	Polyt. Centralbl.	1875. 320.
	Bullet. de la soc. chim.	1875. XXIV. Nro. 4 u. 5. 215.
Siller, A.	Arbeitsgeber	1874. Nro. 914. 1819.
Henniges, A.	Dingl. Journal	221. 351.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I. 360.
	Chem. Centralbl.	1876. 694.
Botering u. Zinke.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1876. 631.
Haller, A.	Wagners Jahresber.	1877. 922.
	Chem. Centralbl.	1877. 326.
	Chem. News	1877. Nro. 906. 145.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877. 734.
	Compt. rend.	84. 558.
	Chem. Soc. Journ.	1877. II. 494.

			Seite
Clauss, Gäss u. Schultz.	Chem. Soc. Journ.	1877. II.	787.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	925.
	Wagners Jahresber.	1877.	923.
Anschütz, R.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	1213.
Bechi, G. v.	„ „ „ „ „	1879.	1976.
Pechmann, H. v.	„ „ „ „ „	1879.	2124.
Nickels, B.	Chem. News	1880. Nro. 1045.	79.
Rumpff, C.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1876.	206.
	Bullet. de la soc. chim.	1876. XXV. Nro. 12.	570.
	Dingl. Journal	219.	551.
	Deutsche Industriezeitung	1876.	128.
	Chem. Centralbl.	1876.	208.
Heinzerling, C. u. Mc. Gowan, G.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	225.
	Industrieblätter	1877.	88.
	Chem. Centralbl.	1877.	336.
	Bullet. de la soc. chim.	1877. XXVII. Nro. 4.	190.
	Wagners Jahresber.	1877.	922.
Kopp, A.	Monit. scientif.	1878. Nro. 442.	1147.
	Chem. Industrie	1878.	405.
	Wagners Jahresber.	1878.	1097.

Anthrachinondicarbonsäure.

Wachendorff u. Zinke.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	1483.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	232.

Anthrachinondichlorid.

Körner u. Zinke.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	1477.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	231.

Anthrachinonhydron und Anthrahydrochinon.

Gräbe u. Liebermann.	Wagners Jahresber.	1870.	605.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1870.	636.

Anthrachinonmonocarbonsäure.

Weiler, T.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1874.	1186.
Weiler, T. u. Fischer.	Jahresber. f. r. Chem.	1874.	453.
Fischer, O.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1874.	1196.
Liebermann u. v. Rath.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	246.
Liebermann, C.	„ „ „ „ „	1875.	973.
	„ „ „ „ „	1878.	1606.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	183.	166.

		Seite
Liebermann, C.	Chem. Soc. Journ.	1877. I. 610.
	Städels Jahresber.	III. 362.
Nietzki, R.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877. 2013.
Hammerschlag.	„ „ „ „ „	1878. 82.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II. 323.
	Städels Jahresber.	1878. 467.

Anthrachinonmonosulfosäure.

Liebermann.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1879. 189. 589.
Kopp, A.	Monit. scientif.	1878. Nro. 442. 1147.
	Chem. Industrie	1878. 405.
	Wagners Jahresber.	1878. 1096.

Anthrachinonsulfosäuren.

Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	160. 132.
	Chem. Centralbl.	1874. 468.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1870. 637.
	„ „ „ „ „	1874. 805.
	Wagners Jahresber.	1870. 606.
Perkin, W. H.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1870. 807. 940.
	Chem. News	1870. Nro. 566. 37.
	Chem. Centralbl.	1870. 550.
	Polyt. Centralbl.	1870. 1575.
	Wagners Jahresber.	1870. 612.
Weith u. Bindschedler.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1874. 1106.

Anthraflavinsäure.

Schunk, E.	Chem. Centralbl.	1871. 275.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1871. 359.
	Dingl. Journal	202. 169.
	Chem. News	1871. Nro. 593. 157.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	160. 143.
	Polyt. Centralbl.	1871. 723.
	Deutsche Industriezeitung	1871. 168.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1873. 573.
	Chem. News	1873. XXVIII. Nro. 697. 171.
	Americ. Chemist.	1873. IV. Nro. 2. 75.
	Bullet. de la soc. chim.	1873. XX. Nro. 6 u. 7. 305.
	Chem. Centralbl.	1873. 504.
Schunk, E. u. Römer, H.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1876. 946.
	„ „ „ „ „	1875. 1628.
	„ „ „ „ „	1876. 678.
	„ „ „ „ „	1877. 1226.

		Seite
Schunk, E. u. Römer, H.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878. 969. 1176.
	Chem. News	1876. XXXIII. 233.
	„ „	1878. XXXIV. 131. 173.
	„ „	1878. XXXVIII. 198.
	Bullet. de la soc. chim.	1876. XXVI. 316.
	„ „ „ „	1876. XXVII. 79.
	Wagners Jahresber.	1876. 1017.
	„ „	1878. 1099.
	Americ. Chemist.	1876. VII. Nro. 1. 36.
	Monit. scientif.	1876. Nro. 412. 367.
	Chem. Centralbl.	1876. 149. 470.
	Chem. Soc. Journ.	1878. 77. 984.
	„ „ „	1879. 384.
	Ann. d. chim. et de phys.	[5] 15. 245.
Perkin, W. H.	Chem. News	1871. 226.
	Chem. Centralbl.	1871. 787.
	Polyt. Centralbl.	1872. 78.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1872. 996.
Auerbach, G.	Monit. scientif.	1872. Nro. 368. 686.
	Chem. News	1872. „ 666. 106.
Liebermann, C.	Bullet. de la soc. chim.	1873. XIX. Nro. 2. 78.
	Polyt. Centralbl.	1872. 1564.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1872. 868.

Anthraflavon.

Barth u. Sennhofer.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	170. 100.
Schardinger, F.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875. 1487.
	Wien. Anzeiger	1875. 168.
	Städels Jahresber.	III. 357.
Rosenstiehl.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1876. 946. 1033.
	„ „ „ „ „	1877. 2166.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II. 428. 677.
	„ „ „	1879. 383.
	Bullet. de la soc. chim.	[2] XXIX. 405.
	„ „ „ „ „	XXVII. 180.
	Chem. News	1876. XXXIV. 21.
	„ „	1878. XXXVIII. 25.
	Compt. rend.	LXXXII. 1394.
	Chem. Centralbl.	1878. 490. 505.
	Dingl. Journal	222. 275.
	Wagners Jahresber.	1876. 1020.
	„ „	1878. 1102.
Baeyer, A.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877. 1081.
Schunk u. Römer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878. 1228.
	Chem. Soc. Journ.	1878. 77. 510.

Anthragallol.

			Seite
Seuberlich, C.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	38.
	Chem. Soc. Journ.	1877. II.	894.
	Wagners Jahresber.	1877.	937.

Anthranol.

Linke, E.	Journ. f. prakt. Chem.	11.	222.
	Chem. Centralbl.	1875.	374.
	Städels Jahresber.	III.	354.
Liebermann u. Topf.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1876.	1201.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I.	86.
Liebermann u. Störmann.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1879.	589.
	Chem. Soc. Journ.	1879.	654.

Anthrapurpurin siehe Isopurpurin.

Anthrarufin.

Schunk u. Römer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	1226.
	„ „ „ „ „	1878.	1176.
	Chem. News	XXXVIII.	198.
	Wagners Jahresber.	1878.	1099.
	Chem. Soc. Journ.	1878.	984.
	Städels Jahresber.	1878.	466.
Liebermann u. Böck.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	1612. 1616.
	Chem. Soc. Journ.	1879.	257. 188.
	Wagners Jahresber.	1878.	1101.
Liebermann u. Dehnst.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1879.	1287.
	Chem. Soc. Journ.	1879. II.	942.

Anthraxanthinsäure.

Ullrich, C. u. v. Perger.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1876.	131. 574.
	Jahresbericht	1876.	575.
Rosenstiehl.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1876.	946.
	Wagners Jahresber.	1876.	1021.
	Chem. Soc. Journ.	1879.	383.

Azoderivate des Anthrachinons.

Böttger u. Petersen.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	160.	147. 155.
	Journ. f. prakt. Chem.	14.	324.

Seite

Böttger u. Petersen. Ber. d. deutsch. chem. Ges. . . . . 1871. 226. 778.
Polyt. Centralbl. . . . . 920. 1431.
Chem. Centralbl. . . . . 1871. 544.
Jahrbuch f. Pharm. . . . . 35. 308.
Monit. scientif. . . . . 1871. 301.
Ber. d. deutsch. chem. Ges. . . . . 1873. 16. 20.
Journ. f. prakt. Chem. . . . . VI. 367. 461.
Chem. Centralbl. . . . . 1873. 216.
Chem. News . . . . . 1873. XXVII. Nro. 689. 70.
Monit. scientif. . . . . 1873. 433.

Benzoylchrysophansäure.

Liebermann, C. Ann. d. Chem. u. Pharm. . . . . 183. 173.

Bromalizarin.

Perkin, W. H. Ber. d. deutsch. chem. Ges. . . . . 1873. 830.

Brommethyloxyanthrachinon.

Fraude, G. Ber. d. deutsch. chem. Ges. . . . . 1879. 241.

Chinizarin.

Grimm. Ber. d. deutsch. chem. Ges. . . . . 1873. 508.
Baeyer. „ „ „ „ „ . . . . . 1873. 511.
Baeyer u. Caro. „ „ „ „ „ . . . . . 1874. 973. 976.
„ „ „ „ „ . . . . . 1875. 152.
Chem. Centralbl. . . . . 1875. 197.
Bullet. de la soc. chim. . . . . 1875. XXIV. Nro. 4 u. 5. 215.
Monit. scientif. . . . . [3] 5. 387.
Städels Jahresber. . . . . III. 359.
Schunk u. Römer. Ber. d. deutsch. chem. Ges. . . . . 1877. 550.
Chem. Centralbl. . . . . 1877. 342.
Wagners Jahresber. . . . . 1877. 935.
Radziszewsky. Ber. d. deutsch. chem. Ges. . . . . 1873. 812.
Liebermann u. Giessel. Ber. d. deutsch. chem. Ges. . . . . 1877. 606.
Chem. Soc. Journ. . . . . 1877. II. 494.
Chem. Centralbl. . . . . 1877. 374.
Wagners Jahresber. . . . . 1877. 936.
Liebermann, C. Ber. d. deutsch. chem. Ges. . . . . 1878. 1611.

Chrysammid.

Mulder. Chem. Centralbl. . . . . 1848. 169.
„ „ . . . . . 1849. 539.
Ann. d. Chem. u. Pharm. . . . . 68. 340.

Chrysammidsäure.

			Seite
Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppltbd. .	7.	311.

Chrysamminamid.

Mulder.	Chem. Centralbl.	1848.	266.
Schunk, E.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	65.	236.

Chrysamminsäure.

Chevreuil.	Ann. d. Chim.	73.	46.
Schunk.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	39. 5.	21.
	„ „ „ „ „	65.	236.
Mulder.	„ „ „ „ „	68.	339.
	„ „ „ „ „	72.	289.
	Journ. f. prakt. Chem.	42.	256.
	„ „ „ „	48.	1.
Robiquet.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	60.	298.
	Pharm. Centralbl.	1846.	864.
Boulin.	Arch. de Pharm.	23.	294.
	Journ. f. prakt. Chem.	73.	446.
	Chem. Centralbl.	1863.	123.
Stenhouse.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	77.	208.
Stenhouse u. Müller.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	141.	227.
	„ „ „ „ „	142.	86.
	„ „ „ „ „	143.	367.
	Chem. Centralbl.	1867.	251.
Strecker.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	129.	149.
Fink.	„ „ „ „ „	134.	229.
Tilden.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1872.	486.
	„ „ „ „ „	1875.	1600.
Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppltbd. .	7.	309.
Liebermann u. Giessel.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	1643.
	„ „ „ „ „	1876.	329.
	„ „ „ „ „	1879.	187.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	183.	174.
Liebermann.	Chem. Soc. Journ.	1877. I.	612.
Brewster.	Poggend. Ann.	69.	552.
Somaruga u. Egger.	Chem. Centralbl.	1874.	422.
Schmidt.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	1276.

Chrysarobin.

Liebermann u. Seidler.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	1603.
	Chem. Soc. Journ.	1879. II.	326.
	Städels Jahresber.	1878.	469.

Chrysazin.

			Seite
Liebermann u. Giessel.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	1643.
	„ „ „ „ „	1876.	329.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	183.	184.
	Städels Jahresber.	III.	358.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I.	611.
Liebermann, C.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	1612.
	„ „ „ „ „	1879. 186.	1287.
	Wagners Jahresber.	1878.	1101.
	Chem. Soc. Journ.	1879. II. 260.	538.

Chrysazol.

Liebermann, C.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1879.	185.
	Chem. Soc. Journ.	1879. II.	587.

Chrysophansäure.

Rochleder u. Held.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	48.	12.
Rochleder u. Pilz.	Journ. f. prakt. Chem.	84.	436.
	Jahresbericht	1861.	391.
Rochleder.	Journ. f. prakt. Chem.	66.	246.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1869.	373.
	Pharm. Centralbl.	1844.	52.
	„ „	1855.	764.
	„ „	1869. 751.	752.
Schlossberger u. Döpping.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	50.	213.
	Pharm. Centralbl.	1844.	676.
Thann.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	107.	324.
Warren de la Rue u. Müller.	Jahresber.	73.	443.
	Chem. Centralbl.	1858.	561.
	„ „	1863.	122.
	Jahresbericht	1857.	516.
Grothe.	Poggendorffs Ann.	113.	190.
Batka.	Pharm. Centralbl.	1864.	622.
Bley u. Diesel.	„ „	1847.	341.
Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppltbd.	7.	306.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1868.	104.
Liebermann u. Fischer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875. 1102.	1105.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	183.	158.
	Städels Jahresber.	III.	360.
Liebermann u. Giessel.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	1649.
	Städels Jahresber.	III.	361.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I.	610.
Rosenstiehl.	Bullet. de la soc. industr. d. Muhlh.	1876.	159.
	Dingl. Journal	220	568.

			Seite
Rosenstiehl.	Reimanns Färberzeitung	1876.	249.
	Wagners Jahresber.	1876.	1021.
Liebermann u. Seidler.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	1603.
	Wagners Jahresber.	1878.	1101.
Keussler, E.	Ph. Z. Russl.	17. 257. 289. 321.	353.
	Städels Jahresber.	1878.	469.

Diacetylanthraflavon.

Barth u. Senhofer.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	170.	106.

Diacetylfrangulinsäure.

Faust.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	165.	235.

Diacetylpurpuroxanthin.

Liebermann u. Fischer, O.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	975.

Diäthylalizarin.

Schützenberger.	Traité des matières color.	II.	115.

Diamidoanthrachinon.

Böttger u. Petersen.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	160.	148.
	Jahresber. d. phys. Vereins in Frankfurt a/M.	1868—69.	78.
	Chem. News	1870. 566.	166.
	Polyt. Notizbl.	1870.	255.
	Dingl. Journal	197.	280.
	Polyt. Centralbl.	1870.	1275.
	Journ. f. prakt. Chem.	II.	97.
	Chem. Centralbl.	1870.	559.
	Deutsche Industriezeitung	1870.	360.
	Wagners Jahresber.	1870.	611.
Fritzsche.	Journ. f. prakt. Chem.	106.	288.
Perger, H. v.	Inaug.-Dissert.	1878.	19.
	Wagners Jahresber.	1878.	1104.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1879.	1204.
	Journ. f. prakt. Chem.	Bd. 19. Heft 5—7.	209.
	Chem. Soc. Journ.	1879. II.	724.

Diazoanthrachinonnitrat.

			Seite
Böttger u. Petersen.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1873.	18.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	166.	150.

Dibromalizarin.

Diehl, Th.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	190.
	Chem. Soc. Journ.	1878.	428.
	Chem. Centralbl.	1878.	197.
	Bullet. de la soc. chim.	1878. XXX.	399.

Dibenzoylalizarin.

Schützenberger.	Traité des matières color.	II.	116.

Dibromanthracen.

Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppltbd. .	7.	275.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1868.	186.
Perkin, W. H.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	158.	322.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I.	209.
	Chem. News	XXXIV.	145.

Dibromanthracentetrabromid.

Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppltbd. .	7.	277.

Dibromanthrachinon.

Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppltbd. .	7.	288.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1869.	233.

Dibromdimethylanthracen.

v. Dorp.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	169.	213.

Dibromfrangulinsäure.

Faust.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	165.	235.

Dibrommethylanthracen.

			Seite
Fischer, O.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1874.	1196.
Liebermann, C.	„ „ „ „ „	1878.	1606.

Dibrommethylanthrachinon.

Liebermann, C.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	1606.

Dibromoxyanthrachinon.

Baeyer, A.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1876.	1231.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I.	308.

Dichloralizarin.

Diehl, Th.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	188.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	428.
	Chem. Centralbl.	1878.	197.
	Bullet. de la soc. chim.	1878. XXX.	399.

Dichloranthracen.

Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplbd. .	7.	290.
Perkin, W. H.	„ „ „ „ „	158.	319.

Dichloranthracendichlorid.

Schwarzer, F.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	377.
	Chem. Soc. Journ.	1877. II.	493.

Dichloranthracensulfosäure.

Perkin, W. H.	Chem. News	1870.	556. 37.
	Chem. Centralbl.	1870.	580.
	Polyt. Centralbl.	1870.	1575.
	Wagners Jahresber.	1870.	612.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1870.	940.

Dichloranthracentetrabromid.

Schwarzer, F.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	376.
	Chem. Soc. Journ.	1877. II.	493.

Dichloranthracentetrachlorid.

			Seite
Diehl, Th.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	174.
	Chem. Centralbl.	1878.	197.
	Bullet. de la soc. chim.	1878. XXX.	399.
	Städels Jahresber.	1878.	462.

Dichloranthrachinon.

Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppltbd.	7.	290.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1869.	634.

Dichlordibromanthracen.

Schwarzer, F.	Ber. d. deutsch. chem. Ges	1877.	377.
	Chem. Soc. Journ.	1877. II.	493.

Dichlormonobromanthracen.

Schwarzer, F.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	377.
	Chem. Soc. Journ.	1877. II.	493.

Dimethylanthracen.

Dorp, W. A. v.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	169.	207.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1871.	655.
	„ „ „ „ „	1872.	678.
	„ „ „ „ „	1874.	16.
Zinke.	„ „ „ „ „	1874.	280.
Wachendorff u. Zinke.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	1482.
	Wagners Jahresber.	1877.	922.
	Chem. Soc. Journ.	1878.	232.

Dimethylanthrachinon.

Wachendorff u. Zinke.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	1482.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	232.

Dinitroanthrachinon.

Fritzsche.	Journ. f. prakt. Chem.	56.	287.
Böttger u. Petersen.	Journ. f. prakt. Chem.	60.	130.

			Seite
Böttger u. Petersen.	Jahresber. d. phys. Ver. i. Frankfurt a/M.	1868—69.	78.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	160.	145.
	Wagners Jahresber.	1870.	611.
Gräbe u. Liebermann.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1870.	905.
	Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppltbd.	7.	288.

Dioxyanthracen.

Liebermann u. Böck.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1876.	1615.
Liebermann, C.	„ „ „ „ „	1879.	185.

Dioxyanthrachinone.

(Schmelzpunkte der Acetylverbindungen.)

Liebermann, C.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	183.	190.

Emodin.

Liebermann, C.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	970.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I.	610.
Liebermann, C. u. Waldstein, M.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1876.	1775.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	183.	158.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I.	477.

Erythrooxyanthrachinon.

Baeyer u. Caro.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1874.	969.
Perger, H. v.	Inaug.-Dissertation	1878.	33.
	Wagners Jahresber.	1878.	1104.
Peckmann, H. v.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1879.	2127.

Erythrooxyanthrachinonsulfosäure.

Perger, H. v.	Inaug.-Dissertation	1878.	64.
	Wagners Jahresber.	1878.	1105.
	Chem. Soc. Journ.	1879.	255.

Flavopurpurin.

Schunk u. Römer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1876.	678.
	„ „ „ „ „	1877.	1821.

			Seite
Schunk u. Römer.	Chem. Centralbl.	1878.	6.
	Wagners Jahresber.	1877.	935.
	Chem. Soc. Journ.	1879.	322.

Frangulinsäure.

Faust.	Zeitschr. f. Chem. N. F.	5.	17.
	„ „ „ N. F.	7.	340.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	165.	229.
Binswanger.	„ „ „ „ „	76.	356.
Buchner.	„ „ „ „ „	87.	218.
	Zeitschr. f. Chem.	1865.	699.
Winkelmann.	Neues Repertor. f. Pharm.	4.	145.
Kreussler, E.	Pharm. Zeitschr. f. Russl.	17. 321.	353.
	Städels Jahresber.	1878.	470.
Casselmann.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	104.	77.
Kuhly.	Pharm. Zeitschr. f. Russl.	5. Heft 3.	
Liebermann u. Waldstein.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1876.	1775.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	183.	158.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I.	477.

Heptabromanthracen.

Diehl, Th.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	178.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	429.
	Chem. Centralbl.	1878.	197.
	Bullet. de la soc. chim.	1878. XXX.	399.
	Städels Jahresber.	1878.	463.

Heptachloranthracen.

Diehl, Th.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	176.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	429.
	Chem. Centralbl.	1878.	197.
	Bullet. de la soc. chim.	1878. XXX.	399.
	Städels Jahresber.	1878.	463.

Hexabromanthracen.

Diehl, Th.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	403.
	„ „ „ „ „	1878.	178.
	Städels Jahresber.	1878.	463.
	Chem. Centralbl.	1878.	197.
	Bullet. de la soc. chim.	1878. XXX.	399.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	429.

			Seite
Hammerschlag, W.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	1213.
	Wagners Jahresber.	1877.	922.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	75.

Hexachloranthracen.

Diehl, Th.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	403.
	Chem. Centralbl.	1877.	224.
	Wagners Jahresber.	1877.	922.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	175.
	Chem. Centralbl.	1878.	197.
	Bullet. de la soc. chim.	1878. XXX.	399.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	429.
	Städels Jahresber.	1878.	462.

Hydroalizarin.

Strecker.	Lehrb. d. organ. Chem. 5. Aufl.		722.

Hydrochrysamid.

Schunk, E.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	65.	241.
Stenhouse.	„ „ „ „ „	142.	86.
Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplbd.	7.	312.
Liebermann u. Giessel.	„ „ „ „ „	183.	180.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	1643.
	Städels Jahresber.	III.	359.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I.	611.

Isoanthraflavinsäure.

Schunk u. Römer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	1628.
	„ „ „ „ „	1876. 379.	678.
	Chemic. News	1876. XXXIII.	233.
	„ „	XXXIV.	131. 173.
	Americ. Chemist.	1876. VII.	36.
	Monit. scientif.	1876. Nro. 412.	367.
	„ „	1876. „ 319.	941.
	Bullet. de la soc. chim.	1876. XXVI.	316.
	„ „ „ „ „	1876. XXVII.	79.
	Chem. Centralbl.	1876. 149.	470.
	Wagners Jahresber.	1876.	1017.
Perkin, W. H.	Chem. Soc. Journ.	1878.	217.

Isodibromanthracen.

			Seite
Miller, O.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1876.	1441.
	„ „ „ „ „	1876.	1603.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	182.	366.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I.	86.

Isopurpurin.

Auerbach, G.	Monit. scientif.	1872.	368. 686.
	Chem. News	1872.	666. 106.
Perkin, W. H.	Chem. Soc. Journ.	1873. II.	425.
	Chem. News	1873. XXVII.	609. 82.
	„ „	1876. XXXIII.	61.
	Americ. Chemist.	1873. IV.	2. 58.
	„ „		5. 192.
	Bullet. de la soc. chim.	1873. XIX.	11. 519.
	„ „ „ „ „	1876. XXVI.	6 u. 7. 310.
	Journ. f. prakt. Chem.	1873. VIII.	241.
	Chem. Centralbl.	1873.	228.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1873.	149.
	„ „ „ „ „	1876.	281.
	Wagners Jahresber.	1876.	1021.
Schunk u. Römer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1876.	678.
Rosenstiehl.	Bullet. de la soc. chim.	[2] XXIX.	405.
	Chem. Soc. Journ.	1878.	677.

Metabenzdioxyanthrachinon.

Schunk u. Römer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	1225.
	„ „ „ „ „	1878.	969.
	Chem. Soc. Journ.	1878. 77.	984.
	„ „ „	1879.	68.
	Chem. News	1878. XXXVIII.	198.
	Wagners Jahresber.	1878.	1099.
	Städels Jahresber.	1878.	466.
Rosenstiehl, A.	Ann. d. chim. et phys.	[5] 15.	245.
	Chem. Soc. Journ.	1879.	383.

Methanthrenchinon.

Oudemans.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	170.	248.

Methanthren.

Oudemans.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	170.	243.

Methanthrol.

		Seite
Oudemans.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	170. 261. 267. 277.

Methylalizarin.

Schunk, E.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1873. 573.
Fraude, G.	„ „ „ „ „	1879. 241.

Methylanthracen.

Weiler, J.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1874. 1185.
Fischer, O.	„ „ „ „ „	1874. 1191.
	„ „ „ „ „	1875. 675.
	Chem. Centralbl.	1875. 468.
Japp, R. u. Schultz.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877. 1049.
	Chem. Soc. Journ.	1877. II. 624.
	Dingl. Journal	225. 616.
	Chem. Centralbl.	1877. 484.
	Wagners Jahresber.	1877. 921.
Schultz, G.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877. 1051.
	Chem. Centralbl.	1877. 484.
	Wagners Jahresber.	1877. 921.
Wachendorff u. Zinke.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877. 1485.
Nietzki, R.	„ „ „ „ „	1877. 2014.
	Chem. Soc. Journ.	1878. 154.
Hammerschlag.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878. 90.
Liebermann, C.	„ „ „ „ „	1878. 1605.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	183. 163. 169.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I. 610.

Methylanthrachinon.

Liebermann, C.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	183. 170.
Liebermann u. Fischer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875. 675.
Wachendorff u. Zinke.	„ „ „ „ „	1877. 1486.
Hammerschlag.	„ „ „ „ „	1878. 90.

Methylanthrachinoncarbonsäure.

Wachendorff u. Zinke.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877. 1483.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II. 232.

Methylchinizarin.

			Seite
Nietzki, R.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	2011.
	Wagners Jahresber.	1877.	936.
	Chem. Soc. Journ.	1878.	154.

Methyloxyanthrachinon.

Fraude, G.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1879.	241.

Monoacetylalizarin.

Perkin, W. H.	Chem. News	31.	257.
	Städels Jahresber.	III.	357.

Monoamidoanthrachinon.

Böttger u. Petersen.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1873.	18.
Bourcart, R.	„ „ „ „ „	1878.	1418.
Perger, H. v.	„ „ „ „ „	1878.	1566.
	Chem. Soc. Journ.	1880.	II. 49.

Monobromalizarin.

Diehl, Th.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	190.
	Chem. Soc. Journ.	1878.	II. 428.
	Chem. Centralbl.	1878.	197.
	Bullet. de la soc. chim.	1878.	XXX. 399.

Monobromanthrachinon.

Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppltbd. .	7.	290.

Monobrompurpurin.

Rosenstiehl, A.	Dingl. Journal	228.	263.
	Chem. Soc. Journ.	1878.	736.
Liebermann u. Plath.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	1618.
	Chem. Soc. Journ.	1878.	77.

Monochloralizarin.

			Seite
Diehl, Th.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	187.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	428.
	Chem. Centralbl.	1878.	197.
	Bullet. de la soc. chim.	1878. XXX.	399.

Monochloranthracen.

Perkin, W. H.	Chem. Soc. Journ.	1877. I.	209.
	Chem. News	34.	145.
	Chem. Centralbl.	1876.	758.
	Wagners Jahresber.	1876.	1022.

Monochloranthracensulfosäure siehe Dichloranthracensulfosäure.

Mononitroalizarin.

Perkin, W. H.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	780.
	Chem. News	31.	257.
	Städels Jahresber.	III.	357.
Rosenstiehl, A.	Compt. rend.	82. 1455. 83.	73.
	Bullet. de la soc. chim.	1876.	63.
	Bullet. de la soc. industr. de Muhlhouse	1876.	243.
	Dingl. Journal	222.	472.
	Chem. News	1876. XXXIV.	40.
	Musterzeitung	1876. 201.	209.
	Chem. Centralbl.	1876.	596.
	Wagners Jahresber.	1876.	1015.
	" "	1877.	926.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1876. 1036.	1132.
	Ann. d. chim. et de phys.	1877. XII.	512.
	Chem. Industriebl.	1878.	18.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	231.
Strobel.	Bullet. de la soc. industr. de Muhlhouse	1876.	160.
	Dingl. Journal	220.	287.
	Wagners Jahresber.	1876.	1015.
Stamm, L.	The Textilecolorist.	Nro. 15. III.	109.
	Bullet. de la soc. industr. de Muhlhouse	1876.	22.
	Chem. Soc. Journ.	1877. II.	950.
	Reimanns Färberzeitung	1877.	298.
	Industrieblätter	1877.	322.
	Bullet. de la soc. chim.	1877. XXVIII.	91.
	Wagners Jahresber.	1878.	954.
Caro, H.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	1760.

		Seite
Caro, H.	Deutsche Industriezeitung	1877. 489.
Vogel, W. H.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878. 1272.
Girard u. Pabst.	Bullet. de la soc. chim.	1878. XXIX. 530.
	Chem. Centralbl.	1878. 614.
	Wagners Jahresber.	1878. 1112.
	Städels Jahresber.	1878. 36.
Grawitz.	Chem. Soc. Journ.	1878. II. 737.
	Bullet. de la soc. chim.	1878. XXIX. 501.
	Chem. News	1878. XXXVIII. 27.
	Chem. Centralbl.	1878. 565.
	Wagners Jahresber.	1878. 1112.
Kopp, A.	Monit. scientif.	1878. Nro. 442. 1162.
	Chem. Industrie	1878. 12. 14.
	Wagners Jahresber.	1878. 1111.
Schunk u. Römer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1879. 583. 1008.
	Chem. Soc. Journ.	1879. 659. 725.

Mononitroanthracen.

Bolley.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1870. 811.
	Dingl. Journal	148. 358.
	Polyt. Centralbl.	1870. 1517.
	Polyt. Notizbl.	1870. 299.
	Deutsche Industriezeitung	1870. 314.
	Chem. Centralbl.	1870. 657.
	Wagners Jahresber.	1870. 601.
Tuchschmidt.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1871. 61.
	Chem. Centralbl.	1871. 86.
	Bullet. de la soc. chim.	1871. 128.
Schmidt, E.	Journ. f. prakt. Chem.	1874. IX. 241.
	Chem. Centralbl.	1874. 452.
	Bullet. de la soc. chim.	1874. XXII. Nro. 839. 404.
	American Chimist.	1874. IV. Nro. 12. 471.
	Chem. News	1873. 708. 304.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1873. 494.
	„ „ „ „ „	1873. 519.
Phipson, L.	Chem. Centralbl.	1873. 267.

Mononitroanthrachinon.

Böttger u. Petersen.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1873. 17.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	166. 147. 152.

Munjistin (siehe auch Purpuroxanthincarbonsäure).

Schunk u. Römer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877. 792.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I. 668. II. 788.

			Seite
Schunk u. Römer.	Chem. Soc. Journ.	1878. I.	422.
	Chem. News	1878. XXXVIII.	270.
	Chem. Centralbl.	1878.	661.
	Wagners Jahresber.	1878.	1111.
Stenhouse.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	130.	331.

Nitrochrysazin.

Liebermann, C.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	183.	193.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I.	612.

Nitrochrysophansäure.

Liebermann, C.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	183.	174.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I.	611.

Octobromanthracen.

Diehl, Th.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	1233.
	„ „ „ „ „	1878.	179.
	Chem. Centralbl.	1877.	224.
	„ „	1878.	197.
	Wagners Jahresber.	1877.	922.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	429.
	Städels Jahresber.	1878.	463.

Octochloranthracen.

Diehl, Th.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	1233.
	„ „ „ „ „	1878.	177.
	Wagners Jahresber.	1877.	922.
	Chem. Centralbl.	1877.	224.
	„ „	1878.	197.
	Chem. Soc. Journ.	1877. II.	429.
	Städels Jahresber.	1878.	463.

Orthobromanthrachinon.

Peckmann, H. v.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1879.	2127.

Oxyanthrachinon.

Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	160.	141.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1871.	108.

			Seite
Gräbe u. Liebermann.	Chem. Centralbl.	1871.	162.
	Dingl. Journal	199.	414.
	Chem. News	1871. Nro. 591.	142.
	Polyt. Centralbl.	1871.	330.
Liebermann, C.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1872.	868.
Liebermann u. Fischer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	974.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	183. 151. 208.	215.
	Städels Jahresber.	III.	356.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I.	609.
Baeyer u. Caro.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1874.	969.
Claus, A.	„ „ „ „ „	1875.	530.
Liebermann u. Troschke.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	381.
	Städels Jahresber.	III.	355.
Böttger u. Petersen.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	166.	151.
	Städels Jahresber.	III.	355.

Oxyanthrachinone, Spaltungsproducte derselben.

Liebermann, C. u. Dehnst.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1879.	1597.
	Chem. Soc. Journ.	1880. II.	49.

Oxyanthrachinoncarbonsäure.

Hammerschlag.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	83.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	323.
	Städels Jahresber.	1878.	469.

Oxyanthrachinonsulfosäure.

Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	160.	139.
Perkin, W. H.	Chem. Soc. Journ.	1871.	133.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	158.	315.
Perger, H. v.	Inaug.-Dissertation	1878.	45.
	Wagners Jahresber.	1878.	1104.
	Chem. Soc. Journ.	1879.	256.

Oxyanthrarufin.

Schunk u. Römer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	1176.
	Chem. Soc. Journ.	1878.	984.
Liebermann u. Böck.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	1617.
Liebermann u. Dehnst.	„ „ „ „ „	1879.	1287.
	Chem. Soc. Journ.	1879. II.	942.

Oxychrysazin.

			Seite
Liebermann u. Giessel.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	183.	191.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	1648.
	„ „ „ „ „	1879.	1287.
	Städels Jahresber.	III.	360.
	Chem. Soc. Journ.	1877.	612.

Oxypurpurin.

Diehl, Th.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	185.
	Chem. Centralbl.	1878.	197.
	Bullet. de la soc. chim.	1878. XXX.	399.
	Wagners Jahresber.	1878.	1106.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	430.
	Städels Jahresber.	1878.	467.

Pentabromanthracen.

Hammerschlag, W.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	1213.
	Chem. Soc. Journ.	1878.	75.

Pentabromanthrachinon.

Diehl, Th.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	1233.
	„ „ „ „ „	1878.	183.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	430.
	Bullet. de la soc. chim.	1878. XXX.	399.
	Chem. Centralbl.	1878.	197.

Pentachloranthrachinon.

Diehl, Th.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	1233.
	„ „ „ „ „	1878.	181.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	430.
	Bullet. de la soc. chim.	1878. XXX.	399.
	Chem. Centralbl.	1878.	197.

Pseudopurpurin.

Schützenberger u. Schiffert.	Traité des matières color.	II.	130.
Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppltbd.	7.	304.

		Seite
Rosenstiehl, A.	Compt. rend.	84. 1092. 559.
	„ „	79. 681.
	Chem. Soc. Journ.	1877. II. 625.
	„ „ „	1878. II. 737.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1874. 1546.
	„ „ „ „ „	1877. 734.
	Monit. scientif.	1877. 607.
	Chem. News	1877. XXXV. 145. XXXVI. 15.
	Chem. Centralbl.	1877. 326. 439.
	Wagners Jahresber.	1877. 929.
	Revue scientif.	1879. 1184.
Hammerschlag.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878. 90.
Plath, H.	„ „ „ „ „	1877. 614.
	Chem. Soc. Journ.	1877. II. 496.
Plath u. Liebermann.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877. 1618.
	Chem. Centralbl.	1877. 758.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II. 77.

Purpuramid.

Schützenberger u. Schiffert.	Traité des matières color.	II. 129.
Stenhouse.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	130. 337.
Liebermann u. Fischer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875. 974.
	Städels Jahresber.	III. 359.
Liebermann, Troschke u. Fischer.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	183. 211.
Rosenstiehl, A.	Compt. rend.	79. 681.

Purpurin siehe auch Alizarin.

Robiquet u. Colin.	Ann. de chim. et phys.	63. 303.
Schiffert.	Bullet. de la soc. chim.	[2] 4. 12.
Schützenberger u. Schiffert.	Compt. rend.	79. 680.
	Bullet. de la soc. chim.	1874. XXII. Nro. 12. 571.
	Dingl. Journal	214. 485.
	Chem. Centralbl.	1874. 692.
	Chem. News	1874. XXX. Nro. 783. 242.
	Polyt. Centralbl.	1874. 1360.
	Traité des matières color.	II. 129.
Strecker u. Wolff.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	75. 3. 20.
Rochleder.	„ „ „ „ „	80. 323.
	„ „ „ „ „	82. 208.
Stenhouse.	„ „ „ „ „	130. 337. 344.
Gräbe u. Liebermann.	„ „ „ „ „ Suppltbd.	7. 304.
Perkin.	„ „ „ „ „	158. 319.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1873. 150.
Lalande, F. de.	„ „ „ „ „	1874. 1545.
	„ „ „ „ „	1876. 644.
	Compt. rend.	79. 669.

			Seite
Lalande, F. de.	Bullet. de la soc. chim.	1874. Nro. 839.	425.
	„ „ „ „ „	Nro. 12.	541.
	Chem. News	1874. XXX. Nro. 779.	207.
	Polyt. Centralbl.	1874.	1498.
	Chem. Centralbl.	1874.	660.
	Deutsche Industriezeitung	1874.	498.
	„ „	1876.	227.
	Wagners Jahresber.	1876.	1013.
	Industrieblätter	1876.	311.
	Dingl. Journal	221.	191.
Radziszewsky.	Dingl. Journal	1873.	812.
Rosenstiehl.	„ „	1874.	1546.
	Compt. rend.	79.	764.
	Chem. News	1874. XXX. Nro. 782.	240.
	Polyt. Centralbl.	1874.	1498.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1876.	1808.
	Ann. de chim. et de phys.	[5] 4.	311.
	„ „ „ „ „ „	7.	540.
	Bullet. de la soc. chim.	23. 153.	204.
	„ „ „ „ „	25.	53.
	Dingl. Polyt. Journal	216.	447.
	„ „ „	223.	539.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	738.
Baeyer u. Caro.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	152.
	Chem. Centralbl.	1875.	197.
	Bullet. de la soc. chim.	1875. XXIV. 4 u. 5.	215.
Schiel.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	60.	74.
Bolley.	Journ. f. prakt. Chem.	99.	305.
Depny.	Bullet. de la soc. industr. de Rouen	1878.	32.
	Dingl. Journal	229.	462.
Vogel, W. H.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877. 157. 373.	692.
	Chem. News	1877. XXXV.	163.
Lepel, F. v.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	159.
Schunk u. Römer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877. 175.	550.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I. 670. II.	624.
	Dingl. Journal	224.	462.
	Chem. Centralbl.	1877.	264.
	Chem. News	1877. XXXV.	142.
Liebermann u. Giessel.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1876.	332.
Diehl, Th.	„ „ „ „ „	1878.	185.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	430.
	Städels Jahresber.	1878.	467.

ε-Purpurin.

Rosenstiehl, A.	Compt. rend.	83.	827.
	„ „	84.	559.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I.	209.
	„ „ „	1877. I. 668. II.	788.

			Seite
Rosenstiehl, A.	Chem. Centralbl.	1877.	53.
	Wagners Jahresber.	1876.	1011.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	734. 2166.
Schunk u. Römer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	431.

Purpurine, über Isomere.

Mortan.	Chem. Soc. Journ.	1879. II.	943.

Purpuroxanthin.

Schützenberger u. Schiffert.	Traité des matières color.	II.	131.
	Bullet. de la soc. industr. de Muhlh.	1864.	70.
Rosenstiehl, A.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1874.	1547.
	„ „ „ „ „	1876.	1803.
Bolley u. Rosa.	Schweiz. Polyt. Zeitschr.	11.	112.
	Jahresber. d. Chem.	1866.	643.
Liebermann, Giessel u. Troschke.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	183.	213.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I.	613.
Schunk u. Römer.	Chem. Soc. Journ.	1877. I.	666.
Plath, H.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1876.	1204.
	„ „ „ „ „	1877.	614.
	Bullet. de la soc. chim.	1877. XXVIII.	411.
	Chem. News	1877. XXXV.	909. 184.
	Wagners Jahresber.	1876.	1020.
	„ „	1878.	935.
	Monit. scientif.	1877.	58.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I.	87.

Purpuroxanthinamid.

Liebermann, C.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	183.	217.

Purpuroxanthincarbonsäure.

Stenhouse.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	130.	331.
Schunk u. Römer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877. 172.	790.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I. 668. II.	788.
	„ „ „	1878. I.	423.
	Chem. News	1877. XXXV. 176.	185.
	Monit. scientif.	1877. Nro. 430.	1054.
	Chem. Centralbl.	1877. 292.	391.
	Wagners Jahresber.	1877. 925.	928.
	Städels Jahresber.	1878.	467.
Plath, H.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	614.

Ruberythrinsäure.

			Seite
Zenneck.	Poggendorffs Ann.	66.	174.
Décaisne.	Journ. Pharm.	24.	424.
	Jonrn. f. prakt. Chem.	6.	130.
Schiel.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	60.	79.
	Berzelius Jahresber.	27.	272.
Higgen.	Phil. Magazin	33.	282.
	Journ. f. prakt. Chem.	46.	1.
	Jahresber. d. Chem.	1847—48.	772.
Rochleder.	Wien. Acad. Ber.	6.	423.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	80.	324.
	„ „ „ „ „	82.	205.
	Jahresber. d. Chem.	1851.	544.
Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppltbd.	7.	296.
Schunk u. Römer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1879.	2312.
Rosenstiehl, A.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877. 734.	2166.
	Chem. Soc. Journ.	1877.	738.
Hammerschlag.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	90.

Rubiacin und Rubiacinsäure.

Schunk.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	66. 176. 197.	201.
	„ „ „ „ „	87.	356.

Rubiadin.

Schunk.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	87. 345.	349.

Rubiadipin.

Schunk.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	87. 351.	359.

Rubiafin.

Schunk.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	87. 351.	355.

Rubiagin.

Schunk.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	87. 351.	357.

Rubian.

		Seite
Schunk.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	66. 176. 204.
	„ „ „ „ „	81. 336.
	„ „ „ „ „	87. 344. 350.
Rochleder.	„ „ „ „ „	82. 215.

Rubianin.

Schunk.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	81. 351.

Rubichlorsäure.

Rochleder.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	80. 327.
Willigk.	„ „ „ „ „	80. 328.
	„ „ „ „ „	82. 345.
Schwarz.	„ „ „ „ „	80. 339.
	„ „ „ „ „	83. 63.

Rubiretin.

Schunk.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	81. 344.

Rubitannsäure.

Willigk.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	82. 340.

Rufigallussäure.

Robiquet.	Ann. de chim. et phys.	19. 204.
	Institut	1836. Nro. 161.
	Journ. f. prakt. Chem.	8. 123.
Wagner.	Chem. Centralbl.	1861. 47.
Mallin.	„ „	1867. 399.
	Ann. d. Chem. u. Pharm.	141. 345.
Jaffé.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1870. 694.
	Wagners Jahresber.	1870. 264.
Löwe.	Journ. f. prakt. Chem.	107. 345.
Schiff, H.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	163. 216.
	„ „ „ „ „	170. 81. 85.
Nölting u. Klobukowsky.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875. 931.
Klobukowsky.	„ „ „ „ „	1876. 1256.

		Seite
Klobukowsky,	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877. 880.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I. 84.
	„ „ „	1877. II. 618.
	Bullet. de la soc. chim.	1877. XXVII. 468.
	Chem. Centralbl.	1875. 583.
	„ „	1877. 437.
	Wagners Jahresber.	1877. 936.
Widman, O.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1876. 856.

Rufiopin.

Anderson.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	86. 188. 191.
	„ „ „ „ „	98. 51.
Liebermann u. Chojnacki.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	162. 321.
	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1871. 194.

Tetraacetylrufigallussäure.

Schiff, H.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	170. 83.

Tetrabromalizarin.

Diehl, Th.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877. 1233.
	„ „ „ „ „	1878. 191.
	Chem. Centralbl.	1878. 197.
	Bullet. de la soc. chim.	1878. XXX. 399.
	Wagners Jahresber.	1878. 1106.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II. 428.

Tetrabromanthracen.

Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppltbd. .	7. 279.

Tetrabromanthracentetrabromid.

Hammerschlag, W.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877. 1212.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II. 86.

Tetrabromanthrachinon.

Hammerschlag, W.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877. 1213.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II. 86.

			Seite
Diehl.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	403.
	„ „ „ „ „	1878.	182.
	Chem. Centralbl.	1878.	197.
	Bullet. de la soc. chim.	1878. XXX.	399.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	430.

Tetrabrommethylanthracen.

Liebermann, C.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	1606.

Tetrachloralizarin.

Diehl, Th.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	1233.
	„ „ „ „ „	1878.	189.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	428.
	Chem. Centralbl.	1878.	197.
	Bullet. de la soc. chim.	1878. XXX.	399.
	Wagners Jahresber.	1878.	1106.

Tetrachloranthracen.

Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppltbd.	7.	283.

Tetrachloranthrachinon.

Diehl, Th.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	403.
	„ „ „ „ „	1878.	180.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	429.
	Chem. Centralbl.	1878.	197.
	Bullet. de la soc. chim.	1878. XXX.	399.

Tetranitroanthraflavon.

Schardinger, F.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1875.	1487.
	Wien. Anzeiger	1875.	168.
	Städels Jahresber.	III.	357.

Tetranitrochrysophansäure.

Liebermann u. Giessel.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	183.	175.
	Chem. Soc. Journ.	1877. I.	611.

Triäthylpurpurin.

			Seite
Schützenberger u. Schiffert.	Traité des matières color.	II.	129.

Tribromanthracen.

Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppltbd. .	7.	281.

Tribromanthrachinon.

Hammerschlag, W.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	1213.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	76.
Diehl, Th.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	181.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	430.

Trichloranthracen.

Gräbe u. Liebermann.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	160.	126.
Schwarzer.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1877.	378.
	Chem. Soc. Journ.	1877. II.	493.

Trichloranthrachinon.

Diehl, Th.	Ber. d. deutsch. chem. Ges.	1878.	180.
	Chem. Soc. Journ.	1878. II.	429.
	Chem. Centralbl.	1878.	197.
	Bullet. de la soc. chim.	1878. XXX.	399.

Verantin.

Schunk, E.	Ann. d. Chem. u. Pharm.	81.	344.
	„ „ „ „ „	87. 345.	351.

SACHREGISTER.

A.

Acetylamidoerythrooxyanthrachinon 114.
Acetylchrysophansäure 221.
Acetyl-β-Nitroalizarin 153.
Acetyloxyanthrachinon 104.
Alizarin 116. 230. 231.
Alizarinblau 154. 236.
Alizarincarbonsäure 164. 237.
Alizarindiamid 81.
Alizarinpurpursulfosäure 162.
Alizarinsulfosäure 160. 238.
Aluminiumalizarat 146.
Amide der Chrysophansäure 223. 238.
β-Amidoalizarin 153. 238.
Amidoerythrooxyanthrachinon 113. 238.
Amidoerythrooxyanthrachinonsulfosäure 115. 239.
α-Amidooxyanthrachinon 105.
α-Amidooxyanthrachinonsulfosäure 109. 239.
Anthracen 5. 227. 239.
Anthracencarbonsäure 47. 228. 243.
Anthracendibromid 26. 243.
Anthracendichlorid 32. 243.
Anthracendihydrür 20. 243.
Anthracendisulfosäuren 41. 244.
Anthracendisulfosaure Salze 42.
Anthracenhexahydrür 24. 244.
Anthracenhydrürmonosulfosäure 44.
Anthracenmonobromid 26. 244.
Anthracenmonosulfosäuren 40. 244.
Anthrachinon 58. 229. 244.
Anthrachinondicarbonsäure 99. 246.
Anthrachinondichlorid 72. 246.
α-Anthrachinondisulfochlorid 95.
β-Anthrachinondisulfochlorid 98.
α-Anthrachinondisulfosäure 93. 247.
β-Anthrachinondisulfosäure 96. 247.
α-Anthrachinondisulfosaurer Baryt 95.
α-Anthrachinondisulfosaures Blei 95.
α-Anthrachinondisulfosaures Natron 94.
β-Anthrachinondisulfosaurer Baryt 97.
β-Anthrachinondisulfosaures Blei 97.
β-Anthrachinondisulfosaures Natron 96.
β-Anthrachinondisulfosaures Silber 97.
Anthrachinonmonocarbonsäure 98. 246.
Anthrachinonmonosulfochlorid 92.
Anthrachinonmonosulfosäure 89. 247.
Anthrachinonmonosulfosaurer Baryt 90.
Anthrachinonmonosulfosaures Blei 91.
Anthrachinonmonosulfosaurer Kalk 90.
Anthrachinonmonosulfos. Natron 90.
Anthrachryson 214.
Anthraflavinsäure 176. 247.
Anthraflavinbaryum 177.
Anthragallol 198. 249.
Anthrapurpurin 208. 249.
Anthrarufin 181. 249.
Anthrarufol 46.
α-Anthrol 43.
β-Anthrol 43.
Autorenregister 231.

B.

Baryumalizarat 146.
Benzoylchrysophansäure 221. 250.
Bleializarat 146.
Brommethyloxyanthrachinon 110. 250.

C.

Calciumalizarat 146.
Chinizarin 172. 250.
Chinizarol 173.
Chrysammidsäure 190. 251.
Chrysammidsaurer Baryt 191.
Chrysammidsaures Kali 191.

Chrysamminsäure 184. 251.
Chrysamminsäure-Aethyläther 190.
Chrysamminsäure-Benzoyläther 190.
Chrysamminsaurer Baryt 188.
Chrysamminsaures Blei 189.
Chrysamminsaures Kali 188.
Chrysamminsaurer Kalk 188.
Chrysamminsaures Kupfer 189.
Chrysamminsaure Magnesia 189.
Chrysamminsaures Mangan 189.
Chrysamminsaures Natron 188.
Chrysamminsaures Silber 189.
Chrysarobin 225. 251.
Chrysazin 183. 252.
Chrysazol 45. 252.
Chrysocyamminsäure 193.
Chrysophansäure 219. 252.

D.

Diacetylalizarin 147.
Diacetylanthraflavinsäure 178.
Diacetylanthrarufin 182.
Diacetylchinizarin 143.
Diacetylchrysazin 184.
Diacetylchrysazol 46.
β-Diacetyldioxyanthracen 47.
Diacetylflavopurpurin 211.
Diacetylfrangulinsäure 196. 253.
Diacetylisoanthraflavinsäure 179.
Diacetylmetabenzdioxyanthrachinon 180.
Diacetylxanthopurpurin 167. 253.
Diäthylalizarin 147. 238. 253.
Diäthylanthraflavinsäure 178.
Diäthylisoanthraflavinsäure 179.
Diäthylxanthopurpurin 169.
Diamidoanthrachinon 80. 253.
Diamidoimidochrysazin 192.
Diazoanthrachinonnitrat 84. 253.
Dibenzoylalizarin 148. 254.
β-Dibenzoyldioxyanthracen 46.
Dibenzoylflavopurpurin 212.
Dibromalizarin 150. 254.
Dibromanthracen 26. 254.
Dibromanthracentetrabromid 28. 254.
Dibromanthrachinon 69. 254.
Dibromdimethylanthracen 57. 254.
Dibromfrangulinsäure 197. 254.
Dibrommethylanthracen 53. 255.
Dibrommethylanthrachinon 86. 255.
Dibromoxyanthrachinon 104. 255.
Dibromxanthopurpurin 167.
Dibromxanthopurpurinammonium 168.
Dichloralizarin 149. 255.
Dichloranthracen 33. 255.
Dichloranthracendichlorid 35. 255.
Dichloranthracendisulfosäure 39. 255.
Dichloranthracenmonosulfosäure 39. 255.
Dichloranthracentetrabromid 36. 255.
Dichloranthracentetrachlorid 36. 256.
Dichloranthrachinon 73. 256.
Dichlordibromanthracen 36. 256.
Dichlormonobromanthracen 36. 256.
Difrangulinsäure 197.
Dimethylanthracen 54. 256.
Dimethylanthrachinon 87. 256.
Dimethylanthraflavinsäure 178.
Dimethylxanthopurpurin 169.
Dinitroanthrachinon 76. 256.
Dinitrophenyloxyanthrachinon 104.
Dinitrosoamidoanthrachinon 82.
Dinitroxanthopurpurin 168.
Dinitroxanthopurpurinammonium 168.
Dinitroxanthopurpurinbaryum 169.
Dioximidoanthrachinon 83.
α-Dioxyanthracen 45. 257.
β-Dioxyanthracen 46. 257.

E.

Emodin 224. 257.
Erythrooxyanthrachinon 112. 230. 257.
Erythrooxyanthrachinonsulfosäure 115. 257.

F.

Flavopurpurin 210. 257.
Frangulin 194.
Frangulinsäure 195. 258.

H.

Heptabromanthracen 32. 258.
Heptachloranthracen 39. 258.
Hexabromanthracen 31. 258.
Hexachloranthracen 38. 259.
Hydrisalizarin 128.
Hydrochrysammid 192. 259.

I.

Isoalizarin 128.
Isoanthraflavinbaryum 179.
Isoanthraflavinsäure 178. 259.
Isodibromanthracen 28. 260.
Isomere des Alizarins 165.
Isopurpurin 208. 260.

M.

Metabenzdioxyanthrachinon 180. 260.
Methanthren 51. 260.
Methanthrenchinon 86. 260.
Methanthrol 53. 261.
Methylalizarin 85. 163. 261.

Methylanthracen 51. 261.
Methylanthrachinon 84. 261.
Methylanthrachinoncarbonsäure 100. 261.
Methylchinizarin 175. 262.
Methyloxyanthrachinon 110. 262.
Monoacetylalizarin 147. 262.
Monoacetylemodin 225.
Monoamidoanthrachinon 79. 262.
Monobromalizarin 150. 250. 262.
Monobromanthrachinon 69. 230. 262.
Monobrompurpurin 204. 262.
Monochloralizarin 148. 263.
Monochloranthracen 33. 263.
Monodinitrophenylalizarin 148.
Mononitroalizarin 151. 263.
Mononitroanthrachinon 74. 264.
Munjistin 170. 264.

O.

Octobromanthracen 32. 265.
Octochloranthracen 39. 265.
Orthodiamidoanthrachinon 81.
Oxyanthrachinon 101. 230. 265.
Oxyanthrachinonbaryum 103.
Oxyanthrachinoncarbonsäure 111. 266.
Oxyanthrachinonsulfosäuren 106. 266.
Oxychrysazin 212. 267.
Oxyderivate des Methylanthrachinons 219.
Oxypurpurin 213. 267.

P.

Pentabromanthracen 31. 267.
Pentabromanthrachinon 72. 267.
Pentachloranthrachinon 74. 267.
Pseudopurpurin 206. 267.
Purpuramid 205. 268.
Purpurëin 205.
Purpurin 199. 268.
Purpurincarbonsäure 206. 267.
Purpurinhydrat 205.
Purpuroxanthin 166. 270.
Purpuroxanthinamid 169. 270.
Purpuroxanthincarbonsäure 170. 270.

R.

Ruberythrinsäure 126. 271.
Rubian 122. 272.
Rubianin 125. 272.
Rubiretin 125. 272.
Rufigallussäure 215. 272.
Ruflopin 214. 273.

T.

Tetraacetylchrysarobin 226.
Tetraamidochrysazin 192.
Tetraazoanthrachinonhydrat 83.
Tetraazoanthrachinonnitrat 83.
Tetraazoanthrachinonnitrit 83.
Tetrabromalizarin 150. 273.
Tetrabromanthracen 30. 273.
Tetrabromanthracentetrabromid 30. 273.
Tetrabromanthrachinon 71. 273.
Tetrabromanthraflavinsäure 177.
Tetrabromisoanthraflavinsäure 179.
Tetrabrommethylanthracen 53. 274.
Tetrachloralizarin 149. 274.
Tetrachloranthracen 37. 274.
Tetrachloranthrachinon 74. 274.
Tetranitrochrysazin 184.
Tetranitrochrysophansäure 222. 274.
Tetranitrochrysophansaures Kali 222.
Tetranitrochrysophansaurer Kalk 222.
Tetranitrochrysophansaure Magnesia 223.
Tetraoxyanthrachinone 213.
Triacetylemodin 225.
Triacetylflavopurpurin 211.
Triacetyloxychrysazin 213.
Triacetylpurpurin 204.
Triäthylpurpurin 204. 275.
Tribromanthracen 29. 275.
Tribromanthrachinon 70. 275.
Tribromflavopurpurin 212.
Trichloranthracen 37. 275.
Trichloranthrachinon 74. 275.
Trioxyanthrachinon 197.

V.

Verantin 125. 275.

X.

Xanthin 121.
Xanthopurpurin 166.
Xanthopurpurinamid 169.
Xanthopurpurincarbonsäure 170.

Berichtigungen.

Auf Seite 82 letzte Zeile lies: $C_{14}H_6(N\left\{\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}_2O_2$ statt $C_{14}H_6N\left\{\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}_2O_2$.

Auf Seite 83 erste Zeile lies: $C_{14}H_6(N\left\{\begin{matrix}H.N\\O\end{matrix}\right\}_2O_2$ statt $C_{14}H_6N\left\{\begin{matrix}HN\\O\end{matrix}\right\}_2O_2$.

Auf Seite 83, Zeile 8 v. o. lies: $C_{14}H_6(N\left\{\begin{matrix}HN\\O\end{matrix}\right\}_2O_2$ statt $C_{14}H_6N\left\{\begin{matrix}HN\\O\end{matrix}\right\}_2O_2$.

Auf Seite 174, Zeile 18 v. u. lies: $(C_{14}H_{10}O_2)Pb$ statt $(C_{14}H_{10}O_2)_2Pb$.

Auf Seite 174, Zeile 16 v. u. lies: „und Acetylchlorid“ statt „oder Acetylchlorid“.

Im Autorenregister lies überall „Zincke“ statt „Zinke“.

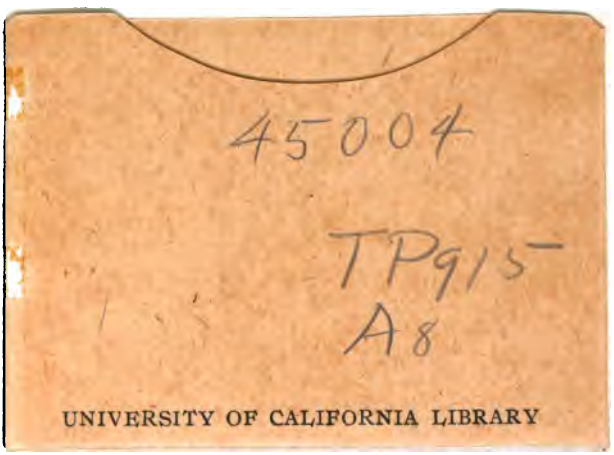
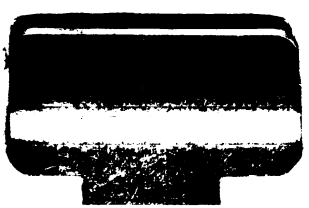
LIBRARY
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW

APR 12 '15

FEB 4 1920

30m-6,'14

YC 13918